Palienko (**D.**) Detection of extraneous fats in butter [in Russian], 8vo. St. P., 1888

Серія диссертацій, защищавшихся въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1888—89 учебномъ году.

6

№ 7.

О СПОСОБАХЪ ОПРЕДѢЛЕНІЯ ПОДМѢСЕЙ ПОСТОРОННИХЪ ЖИРОВЪ КЪ КОРОВЬЕМУ МАСЛУ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Дорофея Паліенко.

Цензорами диссертаціи по порученію Конференціи были профессоры: П. П. Сущинскій, А. П. Доброславинъ и Адъюнктъ-Лаборантъ Пржибытекъ.

ROYAL COLLEGE OF ENGLAND
25 NOV 92

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
С.-Петербургская Губернская Типографія, Никольская, № 5—8.
1888.

Изъ Гигіенической лабораторіи профессора А. П. ДОБРОСЛАВИНА.

Серія диссертацій, защищавшихся въ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи въ 1888—89 учебномъ году.

№ 7.

О СПОСОБАХЪ ОПРЕДѢЛЕНІЯ ПОДМѢСЕЙ ПОСТОРОННИХЪ ЖИРОВЪ КЪ КОРОВЬЕМУ МАСЛУ.

ДИССЕРТАЦІЯ

НА СТЕПЕНЬ ДОКТОРА МЕДИЦИНЫ

Дорофея Паліенко.

COLLEGE OF PHYSICIANS

Цензорами диссертаціи по порученію Конференціи были профессоры: П. П. Сущинскій, А. П. Доброславинъ и Адъюнктъ-Лаборантъ Пржибытекъ.

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.
С.-Петербургская Губернская Типографія, Никольская, № 5—8.
1888.

Докторскую диссертацію лекаря **Дорофея Паліенко**, подъ заглавіемъ „О способахъ опредѣленія подмѣсей постороннихъ жировъ къ коровьему маслу“, печатать разрѣшается съ тѣмъ, чтобы по отпечатаніи оной было представлено въ Конференцію ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи 500 экземпляровъ ея. С.-Петербургъ, Ноября 9 дня 1888 года.

Ученый Секретарь **В. Пашутинъ.**

Коровье масло, какъ и всякій относительно цѣнный продуктъ рыночнаго сбыта, является очень выгоднымъ предметомъ для фальсификаціи. Труднѣе всѣхъ поддающаяся опредѣленію и имѣющая въ тоже время въ практикѣ наибольшее значеніе фальсификація масла,—это примѣсь къ нему постороннихъ жировъ. Стремленіе утилизировать массу жира, получаемаго какъ побочный продуктъ скотобойнаго промысла, дало начало развитію отдѣльной промышленности. Такъ называемое искусственное масло—результатъ этого стремленія—можетъ служить примѣромъ наиболѣе раціональнаго разрѣшенія экономическаго вопроса въ области утилизаціи пищевыхъ продуктовъ. Правила для приготовленія искусственнаго масла, разработанныя впервые Межъ-Мурье, имѣютъ въ виду не простую иммитацію масла, которая лишь по физическимъ свойствамъ и по наружнымъ признакамъ была бы похожа на натуральное масло; техническіе пріемы, предписываемые этими правилами имѣютъ конечной цѣлью измѣненіе химическаго состава говяжьяго жира въ томъ именно смыслѣ, чтобы отношенія между составными частями даннаго жира приблизить къ тѣмъ отношеніямъ, которыя имѣются въ жирѣ коровьяго масла. Съ этой точки зрѣнія идеаломъ техники производства искусственнаго масла должна быть фабрикація дешеваго продукта, по своему химическому составу совершенно не отличающагося отъ коровьяго масла. Мы не можемъ входить здѣсь въ разборъ того, что сдѣлано въ этомъ направленіи, укажемъ лишь на опыты Буде, Буссенго и Поджіоля, высказавшихся въ томъ смыслѣ, что Межъ-Мурье доставилъ торговлѣ неоспоримо цѣнный продуктъ, употребленіе котораго съ гигіенической точки зрѣнія не можетъ встрѣтить препятствій. Вопросъ объ искусственной замѣнѣ коровьяго масла вызвалъ цѣлый рядъ подражателей Межъ-Мурье и въ настоящее время фабрикація искусственнаго масла въ Европѣ достигла громадныхъ размѣровъ. Но наряду съ стремленіями самого автора—изобрѣтателя искуственнаго масла Межъ-Мурье—дать бѣднѣйшей массѣ населенія дешевый продуктъ, дѣйствительно замѣняющій масло, стали замѣчаться и чисто эксплуататорскія цѣли—какъ можно выгоднѣе сбыть дешевый матеріалъ, говяжій жиръ, подъ видомъ, если и не цѣльнаго натуральнаго масла, то по крайней мѣрѣ,—подъ видомъ всетаки относительно цѣннаго

продукта, искусственнаго масла. Кругъ дѣятельности фальсификаціи расширился; кромѣ цѣльнаго, стали поддѣлывать и искусственное масло. Болѣе того:—фальсификація, преслѣдуемая контролемъ, нашла себѣ удобный пріютъ подъ фирмой заводовъ того искусственнаго масла, репутацію котораго сильно испортила. Рынки больше прежняго стали переполняться различными фабрикатами, продающимися то подъ видомъ цѣльнаго коровьяго масла, то подъ видомъ искусственнаго французскаго масла, но на самомъ дѣлѣ ни съ тѣмъ, ни съ другимъ не имѣющими ничего общаго. Умудренные обширнымъ опытомъ фальсификаторы очень ловко составляютъ жировыя смѣси, по физическимъ свойствамъ и всѣмъ наружнымъ признакамъ совершенно не отличимыя отъ настоящаго масла. Выгода и легкость поддѣлки съ одной стороны, съ другой— отсутствіе точныхъ методовъ распознаванія, въ значительной степени гарантирующее безнаказанность, дѣйствуютъ поощряющимъ образомъ. Въ виду этого было-бы весьма желательно располагать средствами, которыя давали-бы возможность отличать естественный продуктъ отъ искусственнаго.

Изслѣдованія составныхъ частей жировъ твердо установили фактъ, что относительное содержаніе твердыхъ и летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ и другихъ жирахъ неодинаково. Построенные однако на этомъ фактѣ способы опредѣленія фальсификаціи по различнымъ причинамъ признаются мало удовлетворяющими требованіямъ практики.

Мои изслѣдованія были произведены въ Гигіенической Лабораторіи Военно-Медицинской Академіи по предложенію и подъ руководствомъ профессора Доброславина и предприняты были съ цѣлью рѣшить два вопроса: во первыхъ, найти по возможности простой способъ анализа, который давалъ-бы данныя, удобныя для сужденія о сравнительномъ составѣ жировъ; во вторыхъ, въ случаѣ положительнаго отвѣта на первый вопросъ, воспользоваться этими данными, пріурочивъ ихъ къ опредѣленію подмѣсей постороннихъ жировъ къ жиру коровьяго масла. Предлагаемая работа посвящена изложенію результатовъ добытыхъ въ обоихъ направленіяхъ.

Во избѣжаніе повтореній считаю болѣе удобнымъ теперь-же перечислить источники, указаніями которыхъ я пользовался.

Л. Медикусъ. «Судебно-медицинское изслѣдованіе пищевыхъ и вкусовыхъ средствъ». Переводъ подъ редакціей А. Доброславина, 1881 г.

Г. Д. Вахтель. Руководство къ техническому анализу. Переводъ Н. Тавилдарова, 1887 г.

Sell. Arbeiten aus dem Keiserlichen Gesundheitsamt I Band, 1886 г.

А. П. Доброславинъ. Гигіена.

Флюгге. Руководство къ гигіеническимъ способамъ изслѣдованія. Переводъ Шмелева, 1882 г.

П. Алексѣевъ. Органическая химія. 1884 г.

Меншуткинъ. Органическая химія.

Н. В. Прибылевъ. Химическій составъ общеупотребительныхъ въ Россіи растительныхъ маслъ, сравнительная оцѣнка ихъ и причина порчи. 1883 г.

I.

Всѣ способы опредѣленія подмѣси постороннихъ жировъ къ коровьему маслу, основанные на физическихъ свойствахъ жировъ, до сихъ поръ не дали заслуживающихъ вниманія результатовъ, хотя факты, полагаемые въ основу этихъ способовъ, съ теоретической стороны по крайней мѣрѣ, казались надежными. Способъ, основанный на разницѣ точекъ плавленія можетъ служить этому примѣромъ. По послѣднему способу дѣлается опредѣленіе точки плавленія испытуемаго жира, при чемъ точка плавленія для коровьяго масла принимается 34—37^0 С. Наблюденіе, послужившее основаніемъ этого способа, вѣрно, но, имѣя жиры съ болѣе высокими и болѣе низкими точками плавленія, легко составить ихъ смѣси, точка плавленія которыхъ будетъ находиться между указанными предѣлами для коровьяго масла. Профессоръ Зеель критически разбирая всѣ сдѣланныя въ этомъ направленіи попытки, относитъ сюда-же: микроскопическое изслѣдованіе, опредѣленіе удѣльнаго вѣса жировой смѣси и изслѣдованіе жировъ рефрактометромъ Аббѐ. Послѣднее предложеніе основано на томъ, что глицериды коровьяго масла сравнительно съ глицеридами другихъ жировъ обладаютъ нисшимъ коэфиціентомъ преломленія. Всѣ перечисленные способы, по мнѣнію пофессора Зеель, хотя и заслуживаютъ дальнѣйшей разработки, но пока недостаточно обоснованы, а потому и далеки отъ желаемыхъ результатовъ. Отто Геннеръ го-

воритъ, что испытанія жировъ на запахъ, цвѣтъ и всѣ другія физическія свойства не даютъ возможности опредѣлять подмѣсь, потому что, имѣя въ своемъ распоряженіи масла съ различными физическими свойствами, можно и жировой смѣси придать физическія свойства, считаемыя характерными для коровьяго масла, и что съ другой стороны самое лучшее коровье масло при нѣкоторыхъ условіяхъ можетъ принять физическія свойства, обычно приписываемыя салу.

Способы, предлагающіе разрѣшить занимающій насъ вопросъ химическимъ путемъ, должно раздѣлить на способы, имѣющіе въ виду качественную реакцію, позволяющую открыть въ коровьемъ маслѣ посторонній жиръ, и на способы, въ основу которыхъ положено количественное отношеніе составныхъ частей жировъ.

Такъ какъ масло и большинство жировъ, употребляемыхъ для его фальсификаціи, состоятъ изъ глицеридовъ однихъ и тѣхъ же кислотъ, отличаясь другъ отъ друга лишь количественными отношеніями этихъ глицеридовъ, то трудно предположить существованіе реактива, представляющаго качественную реакцію для констатированія могущихъ быть подмѣсей разныхъ жировъ къ жиру коровьяго масла. Это апріористическое предположеніе подтверждается неудачей цѣлаго ряда сдѣланныхъ въ этомъ смыслѣ попытокъ. Всѣ онѣ имѣютъ лишь историческій интересъ, а потому ограничимся простымъ перечисленіемъ намъ извѣстныхъ.

Реакція на запахъ, получаемый при сожиганіи фителей, напитанныхъ испытуемымъ масломъ, принадлежитъ Кунстману. Реакція на запахъ, получаемый при растираніи на рукѣ извѣстнаго объема десциллата отъ перегонки масла со смѣсью спирта и сѣрной кислоты, принадлежитъ Гогеру. На нерастворимости стеариново-кислаго кали въ щелочныхъ растворахъ основываетъ свой способъ Гатегузъ. Гуссонъ основываетъ свой способъ на выпаденіи изъ раствора въ смѣси спирта 90% и эфира 60% олеомаргарина. Фальцингеръ и Бахъ стараются построить методы на отношеніи жировъ къ различнымъ смѣсямъ спирта и эфира. Крукъ пользуется явленіями, наблюдаемыми имъ при раствореніи жировъ въ карболовой кислотѣ. Тѣмъ же пользуется и Ленцъ, видоизмѣнивъ нѣсколько способъ Крука. Гарлей предлагаетъ воспользоваться замѣченной имъ способностью метиловаго спирта осаждать изъ эфирнаго раствора при 20° С. всѣ жиры, кромѣ масла, а также характеромъ осадковъ, получаемыхъ при охлажденіи эфирнаго раствора до 18,5° С. На томъ же принципѣ строитъ свой способъ Балярдъ. Піаллатъ пред-

лагаетъ воспользоваться различіемъ окраски раствора амміачной окиси мѣди, получаемой отъ прибавленія этого раствора къ маслу и другимъ жирамъ.

Перечисленныя предложенія имѣли еще меньшій успѣхъ, чѣмъ способы, основанные на физическихъ свойствахъ жировъ.

Гораздо большаго вниманія заслуживаютъ методы, основанные на количественныхъ отношеніяхъ составныхъ частей жировъ. Въ основу послѣднихъ положенъ фактъ, впервые заявленный Отто Геннеромъ и Артуромъ Аннелемъ. Эти химики показали, что содержаніе летучихъ кислотъ въ жирѣ коровьяго масла гораздо больше, чѣмъ во всѣхъ другихъ жирахъ и чѣмъ принималось это до сихъ поръ и что бо̀льшее содержаніе летучихъ кислотъ въ маслѣ сравнительно съ содержаніемъ ихъ въ другихъ жирахъ не находится въ зависимости отъ случайныхъ условій ухода, корма, породы коровъ, но представляетъ постоянное явленіе. Это заявленіе вскорѣ подтвердилось другими и на его основаніи стали строить новые способы опредѣленія фальсификаціи масла.

Первый Геннеръ и основалъ свой способъ на сдѣланныхъ имъ наблюденіяхъ. Опредѣляя количество твердыхъ кислотъ, получаемыхъ при разрушеніи кислотами омыленныхъ такъ называемыхъ твердыхъ жировъ, Геннеръ и Аннель нашли, что содержаніе въ нихъ твердыхъ лислотъ колеблется отъ 95,29% до 95,75%, тогда какъ изъ жира коровьяго масла при такихъ же условіяхъ получилось тѣхъ же кислотъ отъ 85,4 до 87,5%. Такимъ образомъ, 87,5 было признано за maximum содержанія твердыхъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ и, по Геннеру, масло, содержащее бо̀льшее число плотныхъ кислотъ должно считаться поддѣльнымъ. Для вычисленія % подмѣси Геннеромъ предложена формула: $X=\frac{(n-87,5)\ 100}{8}$, въ которой X—подмѣсь въ процентахъ, n—число найденное при анализѣ, а знаменатель 8 представляетъ разницу въ содержаніи твердыхъ кислотъ въ жирѣ (95,5) и маслѣ (87,5).

Анализъ способа Геннера сводится на вѣсовое опредѣленіе твердыхъ кислотъ испытуемаго масла. Въ колбу съ 3—4 грм. масла прибавляютъ 50 к. с. спирта и 2—3 гр. КНО и нагрѣваютъ на водяной банѣ, часто помѣшивая стеклянной палочкой. Черезъ 10—15 минутъ убѣждаются въ омыленіи всего жира прибавленіемъ капли воды, которая не должна давать мути. Спиртъ тогда выпаривается и къ сиропообразному остатку прибавляютъ 100—150 к. с. воды. Водяный растворъ мыла разлагаютъ прибавленіемъ сѣрной или соляной кислоты. Твердыя кислоты осаждаются при этомъ въ

видѣ творожистой массы. Нагрѣваніе вновь продолжаютъ, пока твердыя кислоты не расплавятся. Заранѣе приготовляютъ изъ плотной бумаги высушенную при 100°, взвѣшенную и потомъ смоченную фильтру, наполняютъ ее до половины водой и сливаютъ въ нее содержимое колбы. Твердыя кислоты промываютъ на фильтрѣ кипящей водой до тѣхъ поръ, пока промывная вода не потеряетъ кислую реакцію (окраска чистой лакмусовой настойкой). Тогда воронку опускаютъ въ стаканъ съ холодной водой, при чемъ плотныя кислоты застываютъ, даютъ стечь водѣ и высушиваютъ фильтръ въ предварительно взвѣшенномъ стаканѣ. Сушить при 100° С. надо 2 часа, затѣмъ взвѣсить; послѣ слѣдующихъ $2^1/_2$ часовъ сушенія вторично взвѣсить. Получаемая разница въ обоихъ взвѣшиваніяхъ по Геннеру не болѣе 1 мгр.

Дальнѣйшія изслѣдованія показали, что установленный Геннеромъ maximum содержанія въ маслѣ твердыхъ кислотъ слишкомъ малъ. Бель, а также Кречмаръ нашли, что содержаніе твердыхъ кислотъ въ маслѣ колеблется между 85,5—89,8, а Кулешовъ опредѣляетъ колебаніе между 87,92—89,72. Флейшманъ и Виттъ утверждаютъ, что maximum содержанія твердыхъ кислотъ въ несомнѣнно чистомъ маслѣ можетъ доходить до 90,27% и даже до 91,1%. Въ виду этихъ изслѣдованій за maximum принято 90, соотвѣтственно чему первоначальная формула Геннера замѣнена слѣдующей: $X = \frac{(n-90)\ 100}{5,5.}$

Первые отзывы о способѣ Геннера были очень благопріятны, тѣмъ не менѣе способъ этотъ, не смотря на раціональный принципъ, положенный въ его основаніи, оказался на практикѣ неудовлетворительнымъ. Причина этого, по нашему мнѣнію, находится въ невозможности установить постоянныя величины для предлагаемой способомъ формулы. Самый неблагопріятный случай для вычисленія % по формулѣ Геннера будетъ очевидно тотъ, когда къ маслу съ малымъ содержаніемъ твердыхъ кислотъ (85,5) будетъ прибавляться такой же жиръ. Если сдѣлаемъ смѣси масла, содержащаго 85,5% твердыхъ кислотъ съ жиромъ, содержащимъ 95,3% этихъ кислотъ, то на 1 грамъ смѣси твердыхъ кислотъ придется:

при	10%	подмѣси	жира	86,3
»	15%	»	»	86,8
»	20%	»	»	87,3
»	30%	»	»	88,3
»	40%	»	»	89,3
»	48%	»	»	90,1

Такимъ образомъ, только при 48% подмѣси посторонняго жира анализъ дастъ намъ право воспользоваться формулой, которая все-таки опредѣлитъ $X=\frac{10}{5,5}=1,8\%$, т. е. укажетъ такую ничтожную примѣсь, что, недопуская выгодъ подобной фальсификаціи, мы должны будемъ признать масло чистымъ. Давая же указанія суду, экспертиза должна принять всѣ данныя, могущія говорить въ пользу обвиняемаго и потому не имѣетъ права игнорировать изслѣдованіями Витта и Флейшмана, нашедшихъ въ чистомъ маслѣ % твердыхъ кислотъ 91,1,а тогда въ приведенномъ нами случаѣ смѣси и при 60% подмѣси анализъ дастъ на 1 грм.: 91,3 твердыхъ кислотъ, что вычисленное по формулѣ составитъ 1,3% подмѣси, т. е. получится такой результатъ, который едва-ли позволитъ даже цѣльность испытуемаго масла оставить подъ сомнѣніемъ. Ошибки въ противуположномъ направленіи значительно смягчены принятіемъ за maximum 90; но, принимая въ разсчетъ указанія Витта и Флейшмана, можно въ несомнѣнно чистомъ маслѣ признать 20% подмѣси посторонняго жира.

Положимъ, что приводимые нами въ примѣръ случаи слишкомъ крайніе и вѣроятно рѣдкіе, поэтому возьмемъ обычно встрѣчающіеся случаи смѣсей жировъ съ среднимъ содержаніемъ твердыхъ кислотъ. Это среднее по изслѣдованіямъ Геннера—$\frac{85,4+87,5}{2}=86,4$ по Кречмару и Белю—$\frac{85,5+89,8}{2}=87,6$, а по Кулешеву—$\frac{87,9+89,7}{2}=88,8$. Среднее изъ всѣхъ этихъ изслѣдованій будетъ 87,6 и совершенно основательно думать, что масло съ такимъ, или очень близкимъ къ этому, содержаніемъ твердыхъ кислотъ — наиболѣе часто встрѣчающееся. Наиболѣе часто встрѣчающійся жиръ, судя по даннымъ многихъ анализовъ, содержитъ 95,5% твердыхъ кислотъ. Если будемъ прибавлять послѣдній къ выведенному нами среднему маслу, то анализъ на 1 гр. смѣси покажетъ содержаніе твердыхъ кислотъ:

При 10%	примѣси.	88,3
» 20%	»	89,1
» 25%	»	89,5
» 30%	»	89,97

Изъ этого очевидно слѣдуетъ, что даже для большинства случаевъ практики % примѣси, который можетъ быть не открытъ способомъ Геннера, достигаетъ до 30% и что формула можетъ дать вѣрныя указанія тогда лишь, когда содержаніе твердыхъ кислотъ въ маслѣ, употребляемомъ для фальсификаціи, будетъ 90 или немногимъ не достигаетъ до 90.

Съ другой стороны измѣнить постоянныя величины въ формулѣ не представляется возможнымъ, чтобы не попасть въ другую болѣе опасную для экспертизы крайность, показавъ въ чистомъ маслѣ слишкомъ большой % подмѣси, что и могло происходить, когда за maximum содержанія твердыхъ кислотъ въ маслѣ принималось 87,5.

Оказывается такимъ образомъ, что хотя разница въ содержаніи твердыхъ кислотъ масла и другихъ жировъ вообще и значительна, все таки она не настолько велика, чтобы наблюдаемыя въ содержаніи твердыхъ кислотъ колебанія не отзывались на результатѣ вычисленій по предлагаемой формулѣ. Другими словами, опредѣленіе твердыхъ кислотъ, вслѣдствіе наблюдающихся колебаній содержанія ихъ въ цѣльныхъ продуктахъ не можетъ быть достаточнымъ даннымъ не только для опредѣленія процента подмѣси, но и для простаго констатированія фальсификаціи, почему методъ Геннера и оказывается въ практикѣ непригоднымъ.

Къ этому надо прибавить и неудобства самаго анализа, представляющагося съ перваго взгляда довольно простымъ. Отдѣленіе твердыхъ кислотъ промывкой на фильтрѣ и доведеніе до постояннаго вѣса мокрой фильтры съ твердыми кислотами представляютъ значительныя затрудненія. Дюпре́ и Деликанъ, видоизмѣняя способъ Геннера, старались обойти эти затрудненія. Въ обоихъ видоизмѣненіяхъ мы остановимся лишь на самомъ главномъ.

По способу Дюпре́ твердыя кислоты промываются горячей водой въ той же колбѣ, въ которой производится омыленіе жира, а промывная вода фильтруется. Попавшія на фильтръ частички твердыхъ кислотъ растворяются обливаніемъ фильтра горячимъ спиртомъ и растворъ сливается обратно въ колбу, которая по выпариваніи спирта доводится высушиваніемъ до постояннаго вѣса, причемъ повторныя взвѣшиванія дѣлаются какъ и въ способѣ Геннера. Зная предварительно вѣсъ колбы, опредѣляютъ вѣсъ твердыхъ кислотъ.

Въ деликановскомъ видоизмѣненіи способа Геннера по разрушеніи кислотой мыла, колбу нагрѣваютъ до расплавленія твердыхъ кислотъ и потомъ ставятъ въ холодную воду на 2 часа. По истеченіи этого срока разбиваютъ стеклянной палочкой застывшія кислоты, воду сливаютъ на фильтръ, а въ колбу наливаютъ въ 2 пріема прежній объемъ горячей воды. По охлажденіи колбы вновь сливаютъ воду на фильтръ и замѣняютъ ее горячей водой. Это продолжается до тѣхъ поръ, пока промывная вода не потеряетъ кислую реакцію. Тогда твердыя кислоты изъ колбы и изъ фильтра осто-

рожно переносятся въ взвѣшенную чашку, высушиваются при 100° С. и черезъ часъ дѣлаютъ первое взвѣшиваніе, а черезъ каждыя 20 минутъ слѣдующія, пока вѣсъ не сдѣлается постояннымъ.

Оба видоизмѣненія промывки кислотъ на фильтрѣ замѣняютъ промывкой въ колбѣ. Въ послѣдующемъ изложеніи мы укажемъ на неудобства промывки твердыхъ кислотъ на фильтрѣ и опишемъ пріемъ, употребляемый нами при отдѣленіи твердыхъ кислотъ отъ жидкихъ.

Въ опытахъ нашихъ при высушиваніи кислотъ на фильтрѣ, мы встрѣтились съ тѣми же затрудненіями, на которыя указываетъ Прибылевъ, а именно: первыя взвѣшиванія давали уменьшеніе вѣса, тогда какъ послѣдующія—неожиданное увеличеніе его, не смотря на точное исполненіе указаній Геннера на промежутки между по слѣдующими взвѣшиваніями. Прибылевъ думаетъ, что наблюдаемое увеличеніе въ вѣсѣ обусловливается наступающимъ окисленіемъ кислотъ. Это весьма вѣроятно—по крайней мѣрѣ другаго объясненія я не нахожу—и потому высушиваніе твердыхъ кислотъ до постояннаго вѣса слѣдовало-бы производить въ струѣ угольной кослоты; но тогда анализъ значительно усложнится.

Въ видоизмѣненіяхъ геннеровскаго способа Дюпре́ и Деликана твердыя кислоты высушиваются безъ фильтры. Этимъ должно сократиться время, идущее на высушиваніе, а потому больше возможности представляется достигнуть постояннаго вѣса прежде, чѣмъ наступитъ измѣненіе кислотъ, сказывающееся увеличеніемъ ихъ вѣса. Мы пробовали и намъ удавалось доводить до постояннаго вѣса твердыя кислоты, когда эти послѣднія сушились безъ фильтры, но все таки вся процедура доведенія кислотъ до постояннаго вѣса довольно хлопотлива и избѣжать ее при опредѣленіи твердыхъ кислотъ было-бы весьма желательнымъ. Обращаемъ вниманіе и на такую возможность при этомъ высушиваніи. Послѣ двухъ взвѣшиваній, разность которыхъ меньше 1 мгр., слѣдующее взвѣшиваніе даетъ значительное уменьшеніе въ вѣсѣ. Это показываетъ, что высушиваніе не всегда идетъ равномѣрно и что не всегда, по полученіи одинаковыхъ чиселъ при двухъ взвѣшиваніяхъ, можно считать высушиваніе законченнымъ.

Такимъ образомъ, неудовлетворительность способа Геннера заключается какъ въ самомъ анализѣ, такъ и въ недостаточности представляемыхъ послѣднимъ данныхъ для сужденія о составѣ жира. Тѣмъ не менѣе способъ этотъ, построенный на прочномъ основаніи,

даетъ весьма важныя и для нашей цѣли цѣнныя указанія на составъ жировъ, игнорировать которыми не слѣдуетъ. Если данныя анализа и недостаточны для нашей цѣли, то, съ другой стороны, и обойтись безъ нихъ трудно, потому что у насъ не имѣется другаго исходнаго пункта для сужденія о составѣ и разницѣ между жирами, кромѣ относительнаго содержанія въ нихъ твердыхъ и жидкихъ кислотъ.

Намъ безразлично, будетъ ли содержаніе твердыхъ кислотъ выражено ихъ вѣсомъ или какимъ либо другимъ образомъ, лишь бы мы имѣли въ своемъ распоряженіи величину, позволяющую опредѣленіе относительнаго содержанія твердыхъ кислотъ въ томъ или другомъ жирѣ. Поэтому и на основаніи изложеннаго нами выше мы думаемъ, что лучшее видоизмѣненіе способа Геннера, если бы оно для чего либо потребовалось, будетъ, то въ которомъ высушиваніе и взвѣшиваніе твердыхъ кислотъ окажутся лишними, а количество послѣднихъ выразится эквивалентнымъ количествомъ щелочи, идущей на ихъ нейтрализацію; мы находимъ, другими словами, болѣе удобнымъ для нашей цѣли вѣсовой способъ опредѣленія твердыхъ кислотъ замѣнить объемнымъ.

Еще Геннеръ, указавъ на значительную разницу въ содержаніи летучихъ кислотъ въ жирѣ коровьяго масла и другихъ жирахъ, пробовалъ воспользоваться ею для опредѣленія подмѣсей къ маслу. Опредѣляя летучія кислоты, онъ пользовался перегонкой омыленнаго сѣрной кислотой масла, но въ 8 опытахъ получились мало согласные результаты, поэтому Геннеръ остановился на непосредственномъ опредѣленіи твердыхъ кислотъ и, какъ мы уже говорили, основалъ на немъ свой способъ. Первоначальной идеей Геннера воспользовался Reichert и основалъ на ней свой методъ, къ изложенію котораго и переходимъ.

Способъ Reichert'а сводится къ опредѣленію количества децинормальнаго раствора NaHO, идущаго на насыщеніе летучихъ жирныхъ кислотъ, получаемыхъ при извѣстной обстановкѣ опыта изъ 2,5 гр. испытуемаго жира.

Анализъ по способу Reichert'а производится въ слѣдующемъ порядкѣ: 2,5 гр. высушеннаго и совершенно чистаго жира помѣщаютъ въ колбѣ Эрленмейера, емкостью въ 150 к. с., прибавляютъ туда 1 gr. KHO и 20 к. с. 80% спирта. Смѣсь эта, при помѣшиваніи стеклянной палочкой, нагрѣвается на водяной банѣ, пока получаемое при этомъ мыло не обратится въ киселеобразную непѣнящуюся массу. Тогда прибавляютъ въ колбу 50 к. с. воды и

мыльный растворъ разлагаютъ 20 к. с. разведенной (1:10) сѣрной кислоты. Колбочку соединяютъ съ перегоннымъ аппаратомъ и содержимое ея подвергаютъ перегонкѣ, пропуская черезъ жидкость слабую струю воздуха для избѣжанія толчковъ и разбрызгиванія сѣрной кислоты. Десциллатъ собирается въ другой колбочкѣ, емкостью въ 70—80 к. с., въ которую вставлена воронка съ смоченной фильтрой, для задержанія небольшихъ количествъ твердыхъ кислотъ, постоянно переходящихъ въ десциллатъ, особенно при жирахъ съ бѣднымъ содержаніемъ летучихъ кислотъ и при быстрой перегонкѣ. Первые 10—30 к. с. десциллата сливаютъ обратно въ колбу и продолжаютъ перегонку, пока въ колбочкѣ не соберется точно 50 к. с. десциллата, который при осторожной перегонкѣ долженъ быть совершенно прозрачнымъ. Десциллатъ по прибавленіи 4 кап. лакмусовой настойки титруется децинормальнымъ растворомъ NaHO до появленія неисчезающаго даже при долгомъ стояніи синяго цвѣта.

Сдѣлавъ по этому способу изслѣдованіе коровьяго масла Reichert получилъ слѣдующія цифры:

1) 14,50; 2) 14,05; 3) 13,15; 4) 14,30; 5) 14,00; 6) 14,40; 7) 14,00; 8) 13,25; 9) 13,80; 10) **14,95**; 11) 14,20; 12) **13,00**; 13) 13,40.

Reichert изъ этихъ 13 анализовъ выводитъ среднее 13,97 съ вѣроятнымъ колебаніемъ въ ту и другую сторону 0,45, а круглымъ числомъ—14 ± 45.

Анализы другихъ жировъ по этому способу дали:

1) Рейхерту:		2) Медикусу и Шееру:	
Кокосовое масло. . .	3,70	Пальмовое масло . .	0,50
Свиное сало	0,30	Конжутное масло. .	0,35
Рѣпное масло . . .	0,25	Сурѣпное масло . .	0,30
		Оливковое масло . .	0,30
		Свиной жиръ . . .	0,20

Геннеръ, дѣлая анализъ по этому же способу, опредѣляетъ среднее для почечнаго и свинаго сала и сурѣпнаго масла 0,30.

Очевидно, что по мѣрѣ прибавленія къ коровьему маслу посторонняго жира, количество раствора щелочи, идущее на нейтрализацію десциллата будетъ уменьшаться. Чтобы опредѣлить въ какой мѣрѣ происходитъ это уменьшеніе, были сдѣланы опыты со смѣсями. Вотъ результаты. 1-й рядъ, обозначенный буквой B указываетъ % масла въ смѣси, а второй, обозначенный буквой N—пошедшее число кубич. сант. децинормальнаго раствора NaHO.

B	0	20	40	60	80	100
N	0,30	3,10	5,90	8,50	11,50	14,30.

Эти два ряда чиселъ показываютъ, что содержаніе въ жировой смѣси коровьяго масла и израсходованіе щелочи увеличиваются пропорціонально.

Если теперь черезъ a и b обозначить пока неизвѣстные коэфиціенты, то процентное содержаніе въ смѣси коровьяго масла B можно выразить общей формулой $B=a(n-b)$.

Если для a и b выбрать величины, отвѣчающія N для чистаго масла (14) и N для подмѣшиваемаго жира (0,3), то по этой формулѣ можно будетъ опредѣлить вѣроятное содержаніе въ жировой смѣси коровьяго масла.

Когда $B=0$, то $N=0,30$; отсюда $0=a(0,3-b)$ или $b=0,30$.

Когда $B=100$, то $N=14$; отсюда $100=a(14-0,3)$ или $a=7,3$.

Такимъ образомъ, первоначальная формула превратится въ:

$$B=7,3(n-0,3),$$

то есть для опредѣленія въ жировой смѣси % коровьяго масла надо вычесть изъ всего количества куб. сант. раствора NaHO, пошедшаго для титрованія, 0,30 и остатокъ помножить на 7,3.

Рейхертъ считаетъ всякое масло, требующее больше 13 куб. сант. за настоящее, требующее менѣе 12,5 куб. сант. за поддѣльное.

Усовершенствованіе этого способа принадлежитъ Meissl'ю. Его видоизмѣненіе способа Рейхерта состоитъ въ томъ, что Meissl беретъ навѣску жира 5 гр., вмѣсто 2,5, омыляетъ его въ колбѣ, вмѣстимостью въ 200 к. с.; для омыленія беретъ не 1, а 2 гр. KHO и, чтобы предупредить потерю летучихъ кислотъ отъ этерификаціи, употребляетъ болѣе слабый 70% спиртъ, котораго беретъ 40 куб. сант. Для предотвращенія толчковъ во время кипѣнія, въ перегонную колбу бросаетъ кусочки пемзы. Получивъ 110 куб. с. десциллата отфильтровываетъ 100 куб. с. и титруетъ ихъ какъ и Рейхертъ, а къ полученному количеству кубическихъ сантиметровъ щелочи прибавляетъ $^1/_{10}$ часть его. Жиръ, требующій 27 куб. с. и болѣе децинормальнаго раствора NaHO, считается настоящимъ масломъ; при израсходованіи 26—27 куб. с.—подозрительнымъ, а при израсходованіи менѣе 26 куб. с.—поддѣльнымъ. Содержаніе масла въ процентахъ Meissl опредѣляетъ по формулѣ, выведенной такимъ же путемъ какъ формула Рейхерта, при чемъ среднее, идущее на коровье масло, количество щелочи принимается 28,8 куб. с., почему и получается формула $B=3,875(n-3)$.

Способъ Рейхерта-Мейсля считается самымъ точнымъ, но вмѣстѣ съ тѣмъ настолько хлопотливымъ, что германское санитарное бюро рекомендуетъ пользоваться опредѣленіемъ удѣльнаго вѣса при 100° С.

Какъ видно изъ изложенія, способъ Рейхерта и его видоизмѣненіе Meissl'я основаны на томъ эмпирически добытомъ фактѣ, что опредѣленное количество десциллата (50 к. с. и 100 к. с.), получаемаго перегонкой тоже опредѣленнаго количества омыленнаго и потомъ разрушеннаго кислотами жира (2,5 и 5 гр.) требуетъ, при индентичности всѣхъ другихъ условій, для своего насыщенія различныя количества децинормальнаго раствора щелочи, смотря по качеству жира.

При постановкѣ результатовъ анализа въ такую зависимость отъ всѣхъ деталей его, индентичность условій отдѣльныхъ опытовъ пріобрѣтаетъ особенное значеніе, тогда какъ результатъ анализа—количество нейтрализующей десциллатъ щелочи не можетъ считаться эквивалентнымъ выраженіемъ летучихъ кислотъ въ 2,5 (или въ 5 гр.) гр. жира, а указываетъ лишь на относительную величину, которая получается при испытаніи того или другаго жира, если анализъ будетъ обставленъ такими то и такими условіями. Сопоставляя, напримѣръ, minimum щелочи, идущей на дестиллатъ, при анализѣ коровьяго масла, указанный Рейхертомъ и Meissl'емъ, мы не можемъ указать на причину ихъ различія. По Рейхерту (при 2,5 гр.) minimum этотъ 12,5 куб. с. Meissl удваиваетъ количество жира, но minimum опредѣляетъ не 25 к. с., какъ могли мы ожидать, а считаетъ масло поддѣльнымъ если (при 5 гр.) тратится на десциллатъ той же щелочи менѣе 26 куб. с., что для 2,5 gr. жира составитъ 13. Зависитъ-ли эта разница отъ употребленія въ способѣ Meissl'я болѣе слабаго спирта, или отъ того, что Meissl высчитываетъ щелочь не на 100, а на 110 куб. с., или отъ совокупности обѣихъ этихъ причинъ, или, наконецъ, въ въ различіи этомъ принимаютъ участіе возможныя случайности и ошибки всякаго анализа,—объяснить это мы не можемъ, какъ не можемъ утверждать, что всѣ летучія кислоты, получаемыя изъ жира, сохраняются при этомъ способѣ для титрованія. Правила анализовъ установлены эмпирически и для насъ важно лишь то, что, поступая по указаніямъ Рейхерта, должно считать minimum количества щелочи, идущей на десциллатъ при 2,5 гр. коровьяго масла, 12,5 куб. с., а поступая по Meissl'ю слѣдуетъ то масло считать поддѣльнымъ, 2,5 грм. котораго требуютъ меньше 13 куб. с. той же щелочи. Изъ этого очевидно слѣдуетъ, что лишь при стро-

гой индентичности всѣхъ условій анализа, результатъ его опредѣляется однимъ качествомъ испытуемаго жира; каждое незначительное отступленіе отъ этого правила вводитъ новый моментъ, тоже вліяющій на результатъ анализа.

Теперь, имѣя въ виду требованія метода Рейхертъ-Meissl'я, посмотримъ насколько онъ представляется удобнымъ для выполненія этихъ требованій.

Во время омыленія жира и отгонки спирта происходитъ образованіе легко улетучивающихся эфировъ, почему очень трудно, если только возможно, избѣжать потери летучихъ кислотъ. Meissl употребляетъ болѣе слабый 70% спиртъ; но этимъ все таки этерификація вполнѣ не устраняется и, пока мыло приметъ требуемую киселеобразную консистенцію, часть кислотъ уйдетъ въ видѣ сложныхъ эфировъ. Какая часть кислотъ при этомъ тратится — намъ неизвѣстно, но безъ сомнѣнія она неодинакова въ каждомъ опытѣ, потому, во первыхъ, что качественное и количественное содержаніе летучихъ кислотъ въ жирахъ различно, а во вторыхъ потому, что не имѣется точныхъ указаній на моментъ прекращенія выпариванія. Въ способѣ Геннера, гдѣ имѣется въ виду удалить спиртъ, не заботясь о судьбѣ летучихъ кислотъ, указаніе на сиропообразную консистенцію мыла весьма достаточно, но въ способѣ Reihert-Meissl'я, построенномъ на непосредственномъ титрованіи летучихъ кислотъ, киселеобразная консистенція мыла не можетъ считаться достаточнымъ указаніемъ на моментъ прекращенія выпариванія и продолжительность выпариванія ставится поэтому въ зависимость отъ субъективности изслѣдователя. Введеніе въ анализъ перегонки само по себѣ дѣлаетъ анализъ хлопотливымъ. Для благопріятныхъ результатовъ необходимо установить перегонный аппаратъ такъ, чтобы какъ можно меньше плотныхъ кислотъ переходило въ дестиллатъ, а не зная напередъ съ какимъ жиромъ имѣемъ дѣло, это не всегда удается. Обстоятельство это должно имѣть значеніе, такъ какъ твердыя кислоты, попавшія въ десциллатъ, впослѣдствіи лишь только отфильтровываются. Мы знаемъ какъ трудно даже промываніемъ выдѣлить летучія кислоты изъ смѣси ихъ съ твердыми, а при одномъ фильтрованіи часть летучихъ кислотъ всегда останется на фильтрѣ съ твердыми и чѣмъ больше будетъ послѣднихъ, тѣмъ больше останется съ ними летучихъ.

Такимъ образомъ главные моменты самаго анализа не представляютъ условій, удобныхъ для соблюденія требуемой способомъ строгой индентичности.

Что касается точности вычисленій, получаемыхъ при пользованіи формулой Рейхерта и Meissl'я, то это прежде всего зависитъ отъ возможныхъ колебаній въ содержаніи летучихъ кислотъ коровьяго масла. Если мы изъ 13 вышеприведенныхъ анализовъ Рейхерта выведемъ эти колебанія, то 13 и 14,95 будутъ предѣлами, разность которыхъ 1,95 укажетъ размѣръ колебаній въ одну и другую сторону, можно поэтому принять колебаніе въ одну сторону равнымъ 1. Вѣроятная ошибка опредѣлится такимъ образомъ: ± 1 (N—0,3) и будетъ при N=15—+1 (15—0,3)=+14,7%, а при N=13—-1 (13—0,3)=—12,7%. Вѣроятная ошибка увеличивается по мѣрѣ увеличенія N, то есть она тѣмъ больше, чѣмъ больше летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ, идущемъ на фальсификацію. На основаніи своихъ анализовъ мы думаемъ, что могутъ встрѣчаться масла съ болѣе богатымъ содержаніемъ летучихъ кислотъ и тогда среднее 14 куб. с., послужившее для опредѣленія коэфиціентовъ формулы Рейхерта, а также 28,8 куб. с. и коэфиціенты формулы Meissl'я будутъ еще болѣе удалятся отъ предѣловъ, и обѣ формулы дадутъ еще большія ошибки. Изъ всѣхъ нашихъ анализовъ (см. стр. 40 и 41) количество KHO, идущее на летучія кислоты 1 грамма коровьяго масла, колеблется между 33,4—39,3 мгрм., переведемъ это на 5 грм. и на куб. сант. децинормальнаго раствора NaHO; **33,4** мгр. KHO. 5=167 мгр. KHO; $\frac{167.40}{56,1}$=119,07 мгр. NaHO; 119,07:4=**29,76** к. с. децинормальнаго раствора NaHO.

39,3.5=196,5 мгр. KHO; $\frac{196,5 . 40}{56,1}$=140,10 мгр. NaHO; $\frac{140,1}{4}$=**35,01** к. с. децинормальнаго раствора NaHO.

Слѣдовательно, на основаніи данныхъ нашихъ анализовъ, колебаніе содержанія летучихъ кислотъ въ 5 гр. масла, выраженное кубическими сантиметрами децинормальнаго раствора NaHO, находится между 29,76 и 35,01 куб. с., то есть колебаніе въ ту и другую сторону возможно на $\frac{5,25 \text{ к. с.}}{2}$=2,62 куб. сант.

Мы не думаемъ переносить результатъ этихъ вычисленій для опредѣленія возможной ошибки по формулѣ Meissl'я, это было бы невѣрно, такъ какъ въ нашихъ анализахъ мы имѣемъ дѣло съ величинами эквивалентными абсолютному содержанію летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ, тогда какъ величины, входящія въ составъ формулы, имѣютъ относитетьное значеніе и получаются только при извѣстной обстановкѣ опыта. Приводя разсчетъ по нашимъ анализамъ, мы хотимъ только указать, что предѣлы ко-

лебаній содержанія летучихъ кислотъ въ коровьемъ маслѣ значительны и потому всякая формула, имѣющая въ виду опредѣлить примѣсь на основаніи содержанія летучихъ кислотъ, можетъ давать значительныя ошибки. Подтвержденіемъ этому являются изслѣдованія Sendtner'a. При 28 пробахъ, изслѣдованныхъ имъ по способу Meissl'я, получился maximum 32,8, а minimum 26,0. При изслѣдованіи другихъ 55 пробъ чистаго масла maximum полученъ 32,8, а minimum 24. Слѣдовательно колебаніе содержанія въ маслѣ летучихъ кислотъ, будучи выражено кубическими сантиметрами децинормальной щелочи, доходитъ почти до 8 куб. с. Если принять эти указанія Sendtner'a, то къ маслу, требующему на летучія кислоты пяти гр. 32,8 куб. с. децинормальной щелочи, можно прибавить жира 20% и при анализѣ пойдетъ еще 26,36 куб. с., а масло, требующее на летучія кислоты 24 куб. сант., по формулѣ 13=3, 875 (n—3) будетъ признано содержащимъ лишь 81,3% чистаго масла, то есть признается 20% подмѣси.

Такимъ образомъ, есть основаніе думать, что и способъ Рейхерта Meissl'я не чуждъ значительныхъ ошибокъ въ опредѣленіи подмѣси, но главная причина непригодности этого способа на практикѣ заключается, какъ мы уже сказали, въ хлопотливости и затруднительности самаго анализа.

Методъ Koettstorfer'a основанъ на томъ принципѣ, что жиръ коровьяго масла, содержащій больше кислотъ съ низкимъ частичнымъ вѣсомъ, чѣмъ другіе жиры, долженъ, при одномъ и томъ же вѣсѣ, требовать для нейтрализаціи всѣхъ кислотъ больше щелочи, чѣмъ всякій другой жиръ.

Для производства анализа по этому способу требуется титрованный, приблизительно полудецинормальный растворъ КНО въ хорошо очищенномъ спиртѣ и растворъ соляной кислоты той-же крѣпости. Отношеніе между этими растворами должно установить точно.

1—2 грм. очищеннаго жира помѣщаютъ въ высокомъ стаканчикѣ, вмѣстимостью въ 70 куб. с., прибавляютъ туда 25 куб. с. титрованнаго раствора КНО и нагрѣваютъ на водяной банѣ. Когда спиртъ близокъ къ кипѣнію, то помѣшиваютъ стеклянной палочкой до полнаго растворенія жира. Затѣмъ нагрѣваютъ стаканъ, закрывъ его часовымъ стекломъ, въ теченіи 15 минутъ, поддерживая жидкость въ слабомъ кипѣніи. По истеченіи этого времени прибавляютъ 1 куб. с. спиртоваго раствора фенолъ-фталеина и обратно титруютъ соляной кислотой. Указаніемъ конца

реакціи служитъ чистый желтый цвѣтъ жидкости. Вычитая изъ взятаго первоначально количества кубическихъ сантиметровъ раствора КНО то количество, которое соотвѣтствуетъ потраченной на обратное титрованіе соляной кислотѣ, получаютъ количество кубическихъ сантиметровъ титра КНО, дѣйствительно пошедшее на нейтрализацію кислотъ масла или жира, и разсчитываютъ количество миллиграммовъ КНО, пошедшаго на 1 гр. жира.

Koettstorfer нашелъ, что для омыленія 1 гр. жира коровьяго масла идетъ 221,5—232,4 мгрм. КНО, въ среднемъ 227. Для постороннихъ жировъ принимаютъ 195,5 мгрм. КНО въ среднемъ.

Если обозначить процентъ подмѣси къ маслу посторонняго жира—x, а черезъ n—найденное анализомъ число, то получимъ пропорцію:

$$(227-195{,}5):(227-n)=100:X.$$

$$\text{откуда } X=(227-n)\,.\,3{,}17.$$

Способъ Koettstorfer'а тѣсно связанъ съ нашими работами, а потому мы остановимся на немъ подробнѣе при изложеніи послѣднихъ.

Видоизмѣненіе этого способа Беккера не существенно и имѣетъ въ виду избѣжать неудобства, вытекающія изъ непостоянства спиртоваго раствора КНО. Онъ замѣняетъ этотъ растворъ нормальнымъ воднымъ растворомъ КНО, во время опыта беретъ его 10 куб. с. и прибавляетъ отдѣльно 50 куб. сант. спирта.

Изложенные нами методы Геннера, Рейхертъ-Мейсля и Кетшторфера являются главными; всѣ другія предложенія или видоизмѣняютъ одинъ изъ главныхъ, или стараются комбинировать ихъ различнымъ образомъ. Мы упоминали способъ Дюпре́, когда шла рѣчь о промывкѣ твердыхъ кислотъ по способу Геннера. Видоизмѣнивъ промывку кислотъ, Дюпре́ вмѣстѣ съ тѣмъ титруетъ растворомъ щелочи и промывную воду, доведя ее до опредѣленнаго объема. Въ этомъ сказывается стремленіе пополнить недостаточность данныхъ, предлагаемыхъ методомъ Геннера. Съ послѣдней точки зрѣнія представляется интересною попытка Перкинса соединить въ одномъ методѣ данныя, получаемыя всѣми тремя главными методами. Перкинсъ летучія и плотныя кислоты опредѣляетъ отдѣльно— 1—2 грм. жира омыляетъ, спиртъ испаряетъ, мыло разрушаетъ излишкомъ насыщеннаго на холоду раствора щавелевой кислоты; плотныя кислоты отдѣляетъ фильтрованіемъ, а потомъ промываніемъ на фильтрѣ горячей водой. Фильтратъ приводится къ опре-

дѣленному объему и часть его перегоняется, а въ десциллатѣ титруются летучія кислоты децинормальнымъ растворомъ NaHO и вычисляются на масляную кислоту. Плотныя кислоты, оставшіяся на фильтрѣ, растворяются въ горячемъ спиртѣ и извѣстная часть этого раствора, доведеннаго до опредѣленнаго объема, титруется также. Твердыя кислоты высчитываютъ по стеариновой кислотѣ.

Методъ этотъ представляетъ лишь попытку соединить данныя Геннера и Рейхерта и получить данныя Koettstorfer'a: въ немъ твердыя и летучія кислоты титруются непосредственно, а число Koettstorfer'a получается вычисленіемъ. Отдавая должное оригинальности замысла этого способа, въ немъ скорѣе можно видѣть провѣрку, и то приблизительную, результатовъ получаемыхъ главными методами, чѣмъ дѣйствительно выработанный методъ.

Не входя въ разборъ самаго анализа, мы думаемъ, что одно вычисленіе вѣсоваго количества кислотъ по израсходованной щелочи даетъ грубыя ошибки, если переводъ дѣлать по частичному вѣсу одной изъ кислотъ. Частичный вѣсъ стеариновой кислоты 284, тогда какъ средній молекулярный вѣсъ твердыхъ кислотъ въ маслѣ и говяжьемъ жирѣ не одинаковъ и по нашимъ изслѣдованіямъ для коровьяго масла онъ колеблется между 260—264, а для говяжьяго— около 270. Поэтому чѣмъ меньше примѣсь къ коровьему маслу посторонняго жира, тѣмъ бо́льшая ошибка будетъ при переводѣ щелочи на вѣсъ кислотъ по стеариновой кислотѣ и даже при чистомъ салѣ ошибка будетъ еще значительна.

Для насыщенія a граммовъ твердыхъ кислотъ потребуется 1000 куб. с. нормальнаго раствора щелочи; если титръ употребляемаго для насыщенія 1 грамма твердыхъ кислотъ раствора въ m разъ слабѣе нормальнаго, то на C куб. с. перваго идетъ c/m куб. с. нормальнаго. Отсюда изъ пропорціи $1:c/m=a:1000$ средній молекулярный вѣсъ твердыхъ кислотъ $=a=\frac{m.1000}{c.}$

Шесть взвѣшенныхъ порцій, доведенныхъ высушиваніемъ до постояннаго вѣса и добытыхъ омыленіемъ изъ говяжьяго жира, потребовали 57,003 куб. с. раствора KHO, титръ котораго 21,62 на литръ. Отсюда $C=\frac{57,003}{6}=9,5005$; $m=\frac{56,1}{21,62}=2,5948$

Слѣдовательно: $a=\frac{2594,8}{9,5005}=268,3$.

Высчитывать процентное содержаніе твердыхъ кислотъ въ говяжьемъ жирѣ по этому среднему молекулярному вѣсу можно безошибочно, если извѣстно количество щелочи, идущей на твердыя кислоты 1 грамма жира. Въ данномъ случаѣ оно равняется

196,8 мгрм.; поэтому количество твердыхъ кислотъ въ 1 гр. нашего жира $=\frac{268,3 \cdot 196,8}{56,1}=942,9=94,29\%$, то есть этимъ путемъ мы получили такую величину, которая обычно находилась изслѣдователями при прямомъ опредѣленіи твердыхъ кислотъ въ говяжьемъ жирѣ.

По той же формулѣ было сдѣлано нами опредѣленіе средняго молекулярнаго вѣса твердыхъ кислотъ коровьяго масла. Изъ шести титрованій твердыхъ кислотъ масла С опредѣлилось равнымъ 7,30363 куб. с. раствора щелочи, въ которомъ на 1 литръ было 29,01 гр. КНО, поэтому $m=\frac{56,1}{29,1}=1,9338$, а $a=\frac{193,38}{7,30363}=264,7$.

На твердыя кислоты 1 грамма масла пошло 188,85 мгрм. КНО; отсюда количество кислотъ въ 1 граммѣ масла $=\frac{264,7 \cdot 188,85}{56,1}=$ 891,004 мгрм.$=89,1\%$—число твердыхъ кислотъ масла, находимое Кулешовымъ и другими изслѣдователями.

Мы нарочно привели здѣсь наши опыты, чтобы показать, что только при такихъ условіяхъ и можно переводить щелочь на вѣсовое количество кислотъ. Поэтому мы думаемъ, что еслибы вмѣсто того, чтобы переводить щелочь на кислоты, Перкинсъ, пользуясь получаемыми его способомъ величинами, установилъ рядомъ опытовъ формулу для вычисленія % подмѣси, то тогда бы, вопервыхъ, его предложеніе составило методъ и, во вторыхъ, результаты могли бы получиться болѣе точные, чѣмъ даютъ всѣ другіе способы.

Данныя всѣхъ изложенныхъ нами главныхъ способовъ сами по себѣ оказались недостаточными для установки формулы, которая давала бы возможность во всѣхъ, или по крайней мѣрѣ въ большинствѣ случаевъ, безъ ошибокъ опредѣлять % примѣси. Число Геннера, число Koettstorfer'a и даже число Рейхерта сами по себѣ подвержены значительнымъ колебаніямъ въ цѣльныхъ продуктахъ, а потому и формулы, строющіяся на одномъ изъ этихъ чиселъ, не могутъ обнимать всѣхъ случаевъ смѣсей, такъ какъ постоянными величинами этихъ формулъ должно быть среднее того или другаго числа. Попытки, въ родѣ способа Перкинса, имѣющія въ виду добыть больше данныхъ для оцѣнки масла или, что тоже самое, для установки формулы, заслуживаютъ поэтому особеннаго вниманія.

При своихъ опытахъ мы имѣли ту же цѣль и остановились на такой комбинаціи видоизмѣненныхъ способовъ Koettstorfer'a и Геннера, которая, какъ намъ представляется, наиболѣе отвѣчаетъ нашимъ требованіямъ: выработать простой способъ, дающій какъ можно больше данныхъ для сужденія о составѣ масла. Въ слѣдующей главѣ мы займемся изложеніемъ этого способа.

II.

Предлагаемый методъ состоитъ въ опредѣленіи количества КНО, идущаго на омыленіе 1 грамма жира и количества КНО, нейтрализующаго твердыя кислоты въ этомъ же граммѣ. Непосредственно получаются два числа, изъ разности которыхъ опредѣлится третье—количество КНО, идущее на нейтрализацію летучихъ кислотъ.

Опредѣленіе количества КНО, идущаго на омыленіе грамма жира, производится слѣдующимъ образомъ. Въ эрленмейровскую взвѣшенную предварительно колбу вводится совершенно очищенный и обезвоженный жиръ. Колба вновь взвѣшивается для опредѣленія вѣса жира. Въ эту колбу приливается титрованный, приблизительно полунормальный спиртовой растворъ КНО съ такимъ разсчетомъ, чтобы КНО было въ избыткѣ сравнительно съ тѣмъ его количествомъ, которое потребуется на омыленіе жира. Работая съ неизвѣстнымъ жиромъ, лучше брать щелочи съ такимъ разсчетомъ, чтобы на каждый граммъ жира пришлось около 235 мгрм. КНО, потому что даже лучшіе сорта жира коровьяго масла бо́льшаго количества не потребуютъ. Послѣ этого колбу закупориваютъ плотно пробкой, въ отверстіе которой вставляется трубка змѣевика обратно поставленнаго холодильника. По укрѣпленіи колбы съ холодильникомъ къ штативу, устанавливается подъ колбой водяная баня. Весь аппаратъ слѣдуетъ приноровить такъ, чтобы нижняя треть колбы могла быть погружена въ ванну и чтобы можно было, если это потребуется, вынуть колбу изъ ванны, не разобщая ее съ холодильникомъ. Ванну нагрѣваютъ до кипѣнія въ продолженіи 15-ти минутъ. При этомъ нужно слѣдить за поднятіемъ спиртовой жидкости въ змѣевикѣ холодильника и каждый разъ, какъ жидкость въ немъ поднимается выше половины всѣхъ оборотовъ, необходимо вынимать колбу изъ ванны и давать жидкости возвратиться изъ змѣевика обратно въ колбу.

Въ началѣ кипяченія, особенно когда имѣемъ дѣло съ жиромъ коровьяго сливочнаго масла, спиртовая жидкость очень быстро поднимается; но черезъ 6—7 минутъ кипяченія наступаетъ обыкновенно періодъ, когда жидкость въ змѣевикѣ перестаетъ быстро подниматься и держится на одномъ какомъ либо уровнѣ, обыкновенно у 2—3 оборота. Продержавъ колбу четверть часа въ кипящей водѣ, можно быть увѣреннымъ, что весь жиръ омыленъ. Тогда колба вынимается изъ ванны и охлаждается. Въ чашечку

змѣевика вливается немного спирту, чтобы промыть змѣевикъ. Охлажденіе колбы не нужно доводить до затверденія образовавшагося мыла, такъ какъ это затруднило-бы предстоящее обратное титрованіе; достаточно довести колбу до такого охлажденія, чтобы мыло слегка подернулось пеленой. Послѣ этого колбу разобщаютъ съ холодильникомъ и, если охлажденіе зашло дальше указаннаго момента, то погружаютъ ее, закупоривъ плотно пробкой, въ горячую воду. Когда содержимое колбы сдѣлается жидкимъ, прибавляютъ каплю фенолъ-фталеина и титруютъ спиртовымъ растворомъ соляной кислоты. Обратное титрованіе кислотой опредѣляетъ избытокъ взятаго на омыленіе КНО, за вычетомъ котораго получится количество КНО, дѣйствительно пошедшее на омыленіе всего жира, останется вычислить на 1 гр. Разсчетъ при этомъ дѣлается слѣдующій: положимъ на 2,975 гр. жира первоначально взято 35 куб. с. раствора КНО; при обратномъ титрованіи израсходовано 6,6 куб. с. раствора HCl. Если отношеніе раствора соляной кислоты къ раствору КНО=0,61, и если въ одномъ куб. сант. раствора КНО находится 0,02162 гр. КНО, то получимъ:

на 2,975 гр. жира пошло куб. с. КНО 35—(6,6 . 0,61)=35—4,026=30,974 куб. с.

или 30,974 . 0,02162=0,66965788 гр. КНО; на 1 гр. пойдетъ 0,66965788 : 2,975=225 мгрм. КНО.

Въ приводимыхъ ниже анализахъ разсчетъ вездѣ дѣлается въ этомъ порядкѣ.

Какъ видно изъ изложенія опредѣленіе КНО, идущаго на омыленіе грамма жира или какъ называютъ опредѣленіе числа Koettstorfer'a, у меня значительно видоизмѣнено сравнительно съ тѣмъ, какъ поступаетъ самъ Koettstorfer. Приспособленіе холодильника—это первое измѣненіе—вызвано слѣдующимъ обстоятельствомъ. Дѣлая опредѣленіе числа Koettstorfer'a по методу автора, я получалъ слишкомъ большія колебанія при опредѣленіи этого числа въ одномъ и томъ-же жирѣ. Колебанія эти были настолько велики, что объяснять ихъ возможными ошибками въ производствѣ анализа было нельзя. Такъ, въ двухъ пробахъ, взятыхъ при совершенно индентичныхъ условіяхъ изъ одного и того-же жира на 1 граммъ получилось:

1) 3,0936 КНО 29,9—(8,5 . 0,57)=29,9—4,845=25,055 куб. с.
25,055 . 0,02328=0,583280,4; 0,583280,4 : 3,0936=188,5 мгрм.

2) 2,6327 КНО 25,15—(3,3 . 0,57)=25,15—1,881=23,269 куб. с.
23,269 . 0,02328=0,54170232; 0,54170232 : 2,6327=205,7 мгрм.

Разница въ двухъ анализахъ на 17,2 мгрм.

Въ двухъ пробахъ другаго жира получилось:

1) 2,6489 КНО 25,1—(6,9 . 0,57)=25,1—3,933=21,167 куб. с.
21,167 . 0,02328=0,49276776; 0,49276776 : 2,6489=185,9 мгрм.

2) 2,0245 КНО 30,1—(21,2 . 0,57)=30,1—12,084=18,016 куб. с.
18,016 . 0,02328=0,41941248; 0,41941248 : 2,0245=207,1 мгрм.

Разница въ двухъ анализахъ на 21,2 мгрм.

Отчего спрашивается могутъ зависить эти колебанія? Обратимся къ наблюдаемымъ при омыленіи явленіямъ. По прибавленіи къ жиру спиртоваго раствора КНО, еще до нагрѣванія, при обыкновенной температурѣ ощущается эфирный запахъ—фактъ, указывающій на этерификацію спирта. Если же теперь будемъ нагрѣвать смѣсь, то этерификація идетъ еще сильнѣе. Образующіеся при этомъ сложные эфиры, если нагрѣваніе производится въ незакрытомъ сосудѣ или въ высокомъ стаканчикѣ, какъ совѣтуетъ Koettstorfer, при чемъ жидкость помѣшивается еще стеклянной палочкой, очевидно будутъ улетучиваться. Чѣмъ сильнѣе идетъ этерификація и чѣмъ больше сложныхъ эфировъ улетучивается, тѣмъ меньше останется кислотъ, тѣмъ меньше пойдетъ КНО на омыленіе. Такъ какъ при этомъ условія для образованія сложныхъ эфировъ и ихъ улетучиванія не могутъ быть индентичными при каждомъ опытѣ, то количество кислотъ, уходящее въ видѣ сложныхъ эфировъ, должно крайне видоизмѣняться, а результатомъ этого и получаются значительныя колебанія въ опредѣленіи КНО, идущаго на омыленіе жира. Выходя изъ этого объясненія получаемыхъ колебаній, я естественно пришелъ къ заключенію, что весь процессъ омыленія нужно поставить въ такія условія, при которыхъ потеря кислотъ отъ этерификаціи была бы невозможна, для чего и примѣнилъ холодильникъ. Образующіеся, особенно въ началѣ омыленія, сложные эфиры задерживаются въ змѣевикѣ и, возвращаясь обратно въ колбу, разрушаются КНО,—образуются вновь: спиртъ и калійныя соли кислотъ, которыя безъ холодильника улетучились бы въ видѣ сложныхъ эфировъ. Разъ кислоты соединились съ К, образованіе вновь сложныхъ эфировъ прекращается. Это объясненіе вполнѣ соотвѣтствуетъ тому, что мы наблюдали при омыленіи съ холодильникомъ. Бурное въ началѣ омыленія поднятіе жидкости, послѣ того какъ она возвратится изъ змѣевика въ колбу, прекращается; это и соотвѣтствуетъ именно моменту, когда сложные эфиры разрушились и образовался вновь спиртъ и калійныя соли летучихъ кислотъ. Благодаря приспособленію холодильника, колебанія въ опредѣленіи числа Koettstorfer'а остаются лишь такія, какія неизбѣжны въ производствѣ всякаго анализа.

Второе видоизмѣненіе въ способѣ Koettstorfer'a состоитъ въ томъ, что я употребляю для обратнаго титрованія не водный растворъ соляной кислоты, а спиртовой. Щелочныя соли жировыхъ кислотъ разлагаются водой. Ели бы мы при каждомъ опытѣ прибавляли одно и тоже количество воды, то разложеніе солей водой, было бы всегда одинаково, и, имѣя въ виду значеніе для насъ не абсолютныхъ цифръ анализа, а относительныхъ, можно было бы вліянію воды не придавать значенія. Но количество кислоты, идущее на обратное титрованіе, сильно разнообразится въ зависимости и отъ количества КНО, взятаго на омыленіе, и отъ кислотъ, содержащихся въ маслѣ, такъ что вести опыты съ однимъ и тѣмъ же количествомъ раствора HCl не представляется никакой возможности. Понятно, что въ такомъ случаѣ значеніе вліянія воды на соли жирныхъ кислотъ пріобрѣтаетъ значеніе, почему и взятъ спиртовой растворъ соляной кислоты, а не водный. Чтобы убѣдиться во вліяніи присутствія воды на обратное титрованіе сдѣланъ былъ слѣдующій опытъ. Приготовленъ децинормальный растворъ стеариновой кислоты въ спиртѣ. Для полученія чистой стеариновой кислоты, продажная кислота растворена въ спиртѣ и насыщена спиртовымъ растворомъ КНО. Послѣ процѣживанія къ раствору прибавленъ растворъ уксусно-кислаго свинца. Первыя порціи осадка промыты на фильтрѣ и потомъ обработаны кипящимъ спиртовымъ растворомъ соляной кислоты; на фильтрѣ остался хлористый свинецъ, а въ фильтратъ перешолъ спиртовой растворъ стеариновой кислоты. По выпариваніи раствора получилась стеариновая кислота съ т. п. 69°. Съ этой кислотой и прозводился опытъ. Приготовленъ децинормальный спиртовой растворъ КНО и два раствора одинаковой крѣпости HCl: водный и спиртовой; отношеніе каждаго изъ растворовъ HCl къ раствору КНО установлено 0,5, то есть взяты полудецинормальные растворы кислотъ. Теперь продѣланы опыты обратнаго титрованія съ спиртовымъ и воднымъ растворами соляной кислоты. Индикаторомъ взятъ фенолъфталеинъ. Слѣдующія таблицы показываютъ результатъ опытовъ.

1) Обратное титрованіе спиртовымъ растворомъ:

Взято $C^{18}H^{36}O^2$.	Взято КНО.	Пошло кислоты.	Результатъ.
10 куб. сант.	16 куб. с.	12 куб. сант.	16—(12 . 0,5)=16— 6=10 куб. сант.
10 » »	30 » »	40 » »	30—(40 . 0,5)=30—20=10 » »
10 » »	18 » »	16 » »	18—(16 . 0,5)=18— 8=10 » »
10 » »	20 » »	20 » »	20—(20 . 0,5)=20—10=10 » »
15 » »	40 » »	50 » »	40—(50 . 0,5)=40—25=15 » »
15 » »	20 » »	10 » »	20—(10 . 0,5)=20— 5=15 » »

2) Обратное титрованіе съ воднымъ растворомъ:

10 куб. сант.	16 куб. с.	12 куб. сант.	16—(12. 0,5)=16—6=10 куб. сант.
10 » »	30 » »	40,1 » »	30—(40,1. 0,5)=30—20,05=9,95 к. с.
10 » »	18 » »	16,05 » »	18—(16,05. 0,5)=18—8,025=9,975 к.с.
10 » »	20 » »	20,05 » »	20—(20,05. 0,5)=20—10,025=9,975 »
15 » »	40 » »	50,15 » »	40—(50,15. 0,5)=40—25,075=14,975 »

Изъ этихъ таблицъ видно, что при обратномъ титрованіи спиртовымъ растворомъ соляной кислоты на каждые 10 куб. сант. децинормальнаго раствора стеариновой кислоты идетъ 10 куб. сант. децинормальнаго раствора КНО; обратное титрованіе воднымъ растворомъ кислоты требуетъ до конца реакціи, то есть до обезцвѣчиванія раствора, больше кислоты, что при разсчетѣ ведетъ къ уменьшенію КНО, идущаго на нейтрализацію стеариновой кислоты, и уменьшеніе это тѣмъ больше, чѣмъ больше воднаго раствора кислоты прибавляется при обратномъ титрованіи.

Пойдемъ дальше. По опредѣленіи числа Koettstorfer'а предстоитъ опредѣлить количество КНО, идущее на твердыя кислоты въ 1-мъ граммѣ жира. Опредѣленіе это производится въ той же порціи масла, для чего колба, по окончаніи обратнаго титрованія, ставится въ водяную баню и весь спиртъ выпаривается. Къ почти сухому мылу прибавляется 10—15 к. с. воды и получается розовый растворъ мыла, который и разлагается прибавленіемъ воднаго раствора соляной кислоты. Зная изъ обратнаго титрованія сколько куб. сант. раствора КНО пошло на образованіе мыла, очень легко прибавить кислоты лишь столько, чтобы былъ небольшой ея избытокъ, сравнительно съ тѣмъ, что собственно требуется для разложенія. Для этого слѣдуетъ предварительно приготовить водный растворъ HCl, который былъ бы вдвое слабѣе титра КНО. Если напримѣръ при двойномъ титрованіи оказалось, что на омыленіе пошло 25 куб. с. раствора КНО, то для разложенія этого мыла слѣдуетъ брать не 50 куб. сант. раствора HCl, а 52—53. Это дѣлается для того, чтобы кислоты лучше выдѣлялись бы изъ раствора. Съ другой стороны большой избытокъ соляной кислоты, хотя и не измѣняетъ хода анализа, но увеличиваетъ время, идущее на послѣдующее промываніе твердыхъ кислотъ. Если содержимое колбы по разрушеніи мыла при взбалтываніи пѣнится, то нужно прибавить еще кислоты до тѣхъ поръ, пока пѣна не перестанетъ являться. Когда мыло разрушено, содержимое колбы принимаетъ молочный видъ. Теперь нужно просвѣтлить содержимое колбы, иначе фильтрація его невозможна: суспендировавшіяся частички твердыхъ кислотъ забьютъ фильтръ и фильтрація остановится. Просвѣтленіе этой, имѣющей

молочный видъ, жидкости производится слѣдующимъ образомъ. Колба при легкомъ взбалтываніи нагрѣвается на пламени газовой горѣлки. Когда содержимое колбы нагрѣется почти до кипѣнія, колбѣ даютъ постоять минутъ 5 при обыкновенной температурѣ. Расплавленныя твердыя кислоты всплываютъ на поверхность въ видѣ маслянистой жидкости и слой воды подъ нимъ дѣлается менѣе мутнымъ. Тогда закупориваютъ колбу и ставятъ въ холодную воду, въ которой держатъ ее до тѣхъ поръ, пока твердыя кислоты не затвердѣваютъ въ видѣ кружка. Если анализируется жиръ съ малымъ содержаніемъ летучихъ кислотъ, то достаточно одного нагрѣванія и охлажденія, чтобы содержимое колбы совершенно стало прозрачнымъ; работая-же съ коровьимъ масломъ, приходится по меньшей мѣрѣ два раза согрѣть колбу и два раза охладить, чтобы можно было приступить къ промывкѣ твердыхъ кислотъ. Сама промывка производится не на фильтрѣ, а въ той-же колбѣ, а промывная вода сливается на маленькую предварительно смоченную фильтру изъ шведской бумаги. Фильтратъ при этомъ получается совершенно прозрачнымъ безъ всякой мути. Частички твердыхъ кислотъ, не сплавившіяся въ общую массу, задерживаются на фильтрѣ. По слитіи на фильтрѣ всей воды изъ колбы, приливаютъ въ нее 10—15 куб. с. воды и нагрѣваютъ до расплавленія кислотъ, послѣ чего направляютъ въ колбу струю холодной воды изъ промывалки. Твердыя кислоты при этомъ застываютъ въ видѣ мелко раздробленныхъ частичекъ, собирающихся на поверхность воды. Взболтавъ нѣсколько разъ содержимое колбы, послѣднюю осторожно нагрѣваютъ, но не даютъ твердымъ кислотамъ расплавиться, а стараются лишь сплавить твердыя кислоты въ одинъ или два бо̀льшихъ комка. Это легко удается, если проводить колбу надъ пламенемъ горѣлки и осторожно безъ толчковъ взбалтывать ее круговыми движеніями. Когда твердыя кислоты соберутся въ комокъ, то вода сливается на фильтръ, а твердыя кислоты вновь расплавляются и промываются. Повторное расплавленіе и охлажденіе повторяется до тѣхъ поръ, пока промывная вода отъ двухъ послѣдующихъ промывокъ съ каплей фенолъ-фталеина не дастъ ясно щелочной реакціи отъ капли спиртоваго раствора КНО. Когда анализируется говяжій или бараній жиръ, то послѣ 3-хъ—4-хъ промывокъ промывная вода дѣлается нейтральной, а жиръ коровьяго масла, богатый летучими кислотами, требуетъ иногда 15—18 промываній. Чѣмъ меньше твердыхъ кислотъ перейдетъ на фильтръ, тѣмъ лучше, фильтра-

ція идетъ быстрѣе. Если-же на фильтрѣ соберется много мелкихъ частичекъ твердыхъ кислотъ, то фильтрація можетъ затрудниться. Это чаще происходитъ при промывкѣ твердыхъ кислотъ жира коровьяго масла. Тогда приходится промыть фильтръ горячей водой, но при этомъ необходимо соблюдать слѣдующую осторожность. Если дать горячей водѣ пройти черезъ фильтръ, то расплавленныя твердыя кислоты стекаютъ къ вершинѣ фильтра и, послѣ того какъ вся вода пройдетъ черезъ фильтръ, часть твердыхъ кислотъ слѣдуетъ за ней. Если теперь охладить стаканъ, въ который стекала промывная вода, то на поверхности ея увидимъ мутныя пленки застывшихъ кислотъ. Переходъ твердыхъ кислотъ въ фильтратъ не всегда происходитъ, что находится въ зависимости отъ процентнаго содержанія между кислотами олеиновой кислоты. Для избѣжанія этого перехода твердыхъ кислотъ въ фильтратъ не нужно давать стекать всей горячей водѣ и въ тотъ моментъ, когда уровень горячей воды въ фильтрѣ приближается къ вершинѣ, слѣдуетъ прибавить осторожно изъ промывалки немного холодной воды. Твердыя кислоты при этомъ застываютъ въ болѣе крупный комокъ, не препятствующій фильтраціи. Такъ ведется промывка твердыхъ кислотъ, когда работаемъ съ коровьимъ масломъ и твердыми жирами, но при анализѣ растительныхъ жидкихъ маслъ приходится значительно отступить отъ этого порядка. Такъ какъ твердыя кислоты растительныхъ маслъ, напримѣръ подсолнечнаго масла, не застываютъ и состоятъ почти исключительно [1]) изъ олеиновой кислоты, то промывка въ колбѣ не возможна. Тогда приходится промывать на фильтрѣ холодной водой въ раздѣлительной воронкѣ, чтобы имѣть возможность часть воды всегда удержать на фильтрѣ. Подъ конецъ промыванія задержанная на фильтрѣ вода спускается по каплямъ и постоянно слѣдятъ за поверхностью промывной воды въ стаканѣ. Если бы на ней показались жирныя капли, промывную воду слѣдуетъ вернуть на фильтръ и, осторожно открывая кранъ, спустить ее въ стаканъ безъ жирныхъ капель.

Когда промываніе закончено, то колбу укрѣпляютъ надъ воронкой и даютъ стечь изъ нея послѣднимъ каплямъ воды. Когда фильтръ съ краевъ начнетъ подсыхать, то выбираютъ капилляр-

---

[1]) Примѣчаніе: олеиновая кислота, какъ кислота съ высокимъ молекулярнымъ вѣсомъ, должна быть отдѣляема отъ летучихъ кислотъ и оставаться на фильтрѣ съ твердыми. Поэтому во всѣхъ нашихъ опытахъ, говоря о твердыхъ кислотахъ, мы считаемъ въ числѣ ихъ и олеиновую кислоту.

ной стеклянной трубочкой воду изъ трубки воронки. Послѣднее дѣлается для того, чтобы избѣжать по возможности присутствія воды. Послѣ этого колба ставится подъ воронкой и фильтръ обрабатывается кипящимъ спиртомъ. Твердыя кислоты, задержанныя на фильтрѣ, растворяются и переходятъ въ колбу. Послѣ трехъ промывокъ фильтра горячимъ спиртомъ всѣ кислоты, бывшія на фильтрѣ, перейдутъ въ колбу. При этомъ обыкновенно растворяется и та бо̀льшая часть кислотъ, которая находится въ колбѣ; во всякомъ случаѣ, по обработкѣ фильтра спиртомъ, прежде чѣмъ приступить къ титрованію, слѣдуетъ слегка нагрѣть колбу, иначе прибавка холоднаго титра осадитъ твердыя кислоты изъ раствора и придется для нагрѣванія колбы прерывать титрованіе, что не совсѣмъ удобно. Теплый спиртовой растворъ твердыхъ кислотъ титруется тѣмъ же растворомъ КНО, которымъ опредѣлялось число Koettstorfer'a. Для большей точности, или въ случаѣ прибавки титра въ излишкѣ, можно прибѣгнуть къ обратному титрованію спиртовымъ растворомъ соляной кислоты. Разсчетъ и въ этомъ случаѣ дѣлается такъ же, какъ и при опредѣленіи числа Koettstorfer'a.

Какъ видно изъ изложенія, отдѣленіе твердыхъ кислотъ производится мною по способу Деликана съ нѣкоторымъ измѣненіемъ. Деликанъ послѣ слитія промывной воды наливаетъ въ колбу горячую воду и ждетъ, пока она не охладится, и потомъ сливаетъ ее на фильтръ; у меня же на расплавленныя въ водѣ кислоты направляется струя холодной воды, при чемъ кислоты затвердѣваютъ разбитыми на частички и потомъ сплавляются въ одинъ комокъ. Разница, конечно, не важная, но при послѣднемъ видоизмѣненіи кислоты скорѣе промываются. Остановиться на методѣ промыванія кислотъ въ колбѣ пришлось въ виду слѣдующихъ обстоятельствъ. Если по разрушеніи мыла кислотой перелить содержимое колбы на фильтръ и здѣсь промывать кислоты горячей водой, какъ это дѣлаетъ Геннеръ, то число КНО, идущее на нейтрализацію твердыхъ кислотъ, получается сравнительно малое. Изъ слѣдующихъ таблицъ видны числа КНО, идущія на нейтрализацію кислотъ при промывкѣ ихъ на фильтрѣ (1) и при промывкѣ въ колбѣ (2).

	Жира		куб. с. КНО
1)	1,9642	—	10
	2,8646	—	14,4
	2,0218	—	10,15
	3,9848	—	20,3
Или	10,8354	—	54,85

На 1 граммъ—5,0621 к. с.; 5,0621 . 0,03555=**180** мгрм. KHO.

2)

4,4502	—	30
5,3170	—	36,2
5,3738	—	34,9
4,2862	—	28,7
19,4272	—	129,8

На 1 граммъ—6,6813 куб. с.; 6,8813 . 0,0285=**191** мгрм.

Въ обоихъ случаяхъ жиръ былъ одинъ и тотъ же. Такая разница объясняется тѣмъ, что при промывкѣ на фильтрѣ часть твердыхъ кислотъ проходитъ въ фильтратъ. Дѣйствительно, по охлажденіи промывной воды на ея поверхности рѣдко не замѣчается пленки. Кромѣ того, при обработкѣ фильтра горячимъ спиртомъ требуется послѣдняго очень много. При моихъ опытахъ съ промывкой на фильтрѣ, часто случалось, что послѣ того, когда фильтръ нѣсколько разъ промывался горячимъ спиртомъ и казалось, что всѣ кислоты экстрагированы изъ фильтра, на стѣнкахъ воронки появлялись при охлажденіи бѣлыя полоски затвердѣвшихъ твердыхъ кислотъ. При промывкѣ въ колбѣ на фильтръ попадаетъ ничтожное количество кислотъ, которое легко растворяется въ незначительномъ количествѣ спирта. Изъ твердыхъ кислотъ легче всѣхъ ускользаетъ за промывными водами олеиновая кислота, которая причисляется къ твердымъ кислотамъ, благодаря лишь своему молекулярному вѣсу. Она должна остаться на фильтрѣ и тотъ способъ промывки кислотъ должно считать лучшимъ, при которомъ вся олеиновая кислота останется съ твердыми кислотами, другими словами—при которомъ число олеиновой кислоты, опредѣленное въ жирѣ, будетъ равнымъ числу олеиновой кислоты въ твердыхъ кислотахъ, получаемыхъ изъ этого жира. Остается слѣдовательно опредѣлить количество олеиновой кислоты въ какомъ либо жирѣ, добыть изъ жира твердыя кислоты и опредѣлить въ нихъ также олеиновую кислоту при промывкѣ на фильтрѣ и въ колбѣ. Такой опытъ и былъ мной сдѣланъ. Для опредѣленія олеиновой кислоты я воспользовался опредѣленіемъ такъ называемаго іоднаго числа Huebl'я. Спиртовой растворъ іода въ присутствіи хлорной ртути реагируетъ съ непредѣльными кислотами и ихъ глицеридами уже при обыкновенной температурѣ. На этомъ свойствѣ іода и основано опредѣленіе іоднаго числа, изъ котораго и вычисляется олеиновая кислота, если, конечно, въ жирѣ нѣтъ другихъ непредѣльныхъ кислотъ. Описаніе способа Huebl'я будетъ сдѣлано

мной, когда пойдетъ рѣчь объ опредѣленіи въ маслѣ подмѣсей растительныхъ маслъ. Очевидно, что если при промывкѣ твердыхъ кислотъ вся олеиновая кислота остается на фильтрѣ, то іодныя числа для жира и для твердыхъ кислотъ должны быть равны; въ противномъ случаѣ, то есть если часть олеиновой кислоты переходитъ съ промывными водами, іодное число для твердыхъ кислотъ получится меньше, чѣмъ для жира, изъ котораго эти кислоты получены. Опредѣлено іодное число въ коровьемъ маслѣ и получено среднее 40,29. Потомъ отвѣшено 6 порцій масла по 2 грамма. Каждая порція омылена, мыло разрушено соляной кислотой и въ трехъ порціяхъ твердыя кислоты промыты на фильтрѣ, а въ трехъ въ колбѣ по описанному мной способу. Слѣдующія таблицы показываютъ результатъ этого опредѣленія. Титръ ртутно-іоднаго раствора содержитъ въ 1 куб. сант. 0,02012 грамма іода; 1 куб. сант. раствора $Na^2S^2O^3$=0,5925 куб. с. ртутно-іоднаго раствора.

Твердыя кислоты промыты на фильтрѣ:

1) Ртутно-іодн. растворъ 49—(20 . 0,5925)=49—11,85=37,25 куб. с.
37,25 . 0,02012=0,74947; 0,74947 : 2=**0,32474**
2) » » » 44—(9,55 . 0,5925)=44—5,66275=38,3372 куб. с.
38,3372 . 0,02012=0,771344464 : 2=**0,38567**
3) » » » 47—(15,45 . 0,5925)=47—9,153115=37,846885 куб. с.
37,846885 . 0,02012=0,7622841262 : 2=**0,38114**

Среднее 0,36385; іодное число=**36,385**

Твердыя кислоты промыты въ колбѣ.

1) Ртутно-іодн. растворъ 43—(4,95 . 0,5925)=43—2,932675=40,067325 куб. с.
40,067325 . 0,02012=0,806154579; 0,806154579 : 2=**0,40307**
2) » » » 42,4—(39,5 . 0,5925)=42,4—2,340375=40,059625 куб. с.
40,059625 . 0,02012=0,805999655; 0,805999655 : 2=**0.40299**
3) » » » 46—(10,05 . 0,5925)=46—5,9279625=40,0720375 куб. с.
40,0720375 . 0,02012=0,8062493945; 0,862493945 : 2=**0,40312**

Среднее 0,40302; іодное число=**40,30**.

Изъ этихъ таблицъ прямо слѣдуетъ, что олеиновая кислота, при промывкѣ твердыхъ кислотъ на фильтрѣ горячей водой, проходитъ черезъ фильтръ и, что всего хуже, проходитъ въ различныхъ количествахъ, тогда какъ промывка въ колбѣ не даетъ потери олеиновой кислоты. Такимъ образомъ промывка кислотъ въ колбѣ не имѣетъ тѣхъ недостатковъ, какіе наблюдаются при другомъ способѣ, чѣмъ и объясняется постоянство результатовъ, получаемыхъ при этой промывкѣ. Если послѣ титрованія твердыхъ кислотъ отогнать весь спиртъ, разрушить мыло соляной кислотой и вновь промыть твердыя кислоты, то, титруя во второй разъ кислоты, получимъ, для ихъ насыщенія, такое же количество КНО, какъ и въ первый разъ.

Резюмируемъ весь методъ. Къ взвѣшенной порціи сухаго и очищеннаго жира, помѣщенной въ небольшой (около 250 к. с.) эрленмейеровской колбѣ, приливается спиртовой растворъ КНО, омыляютъ на водяной банѣ, обратно титруютъ избытокъ взятаго КНО и опредѣляютъ число Koettstorfer'a (К). Выпариваютъ спиртъ, мыло растворяютъ въ водѣ, разрушаютъ его соляной кислотой. Попеременнымъ нагрѣваніемъ и охлажденіемъ просвѣтляютъ содержимое колбы и промываютъ твердыя кислоты. Потомъ растворяютъ ихъ въ горячемъ спиртѣ, титруютъ тѣмъ же спиртовымъ растворомъ КНО, который шелъ на омыленіе жира и опредѣляютъ число КНО, идущее на насыщеніе твердыхъ кислотъ въ 1 граммѣ жира (Р). Получаемъ К—Р=L, гдѣ L есть число КНО, идущее на насыщеніе жидкихъ летучихъ кислотъ въ томъ же граммѣ жира.

Теперь нѣсколько словъ о титрахъ, именно о титрѣ КНО Спиртъ для него берется по возможности безводный, а главное чистый. Незначительная примѣсь сибушнаго масла дастъ себя чувствовать: растворъ сначала слегка желтѣетъ, а черезъ день—два дѣлается совершенно бурымъ. Совершенно чистый спиртъ дастъ титръ, не мѣняющійся въ продолженіи цѣлыхъ недѣль. Во всякомъ случаѣ болѣе литра заготовлять титра не слѣдуетъ и передъ каждымъ рядомъ опытовъ нужно провѣрить его отношеніе къ спиртовому раствору HCl. Если отношеніе это измѣнилось, то нужно установить титръ вновь. Для этого я пользовался децинормальнымъ растворомъ сѣрной кислоты, титръ которой установленъ вѣсовымъ путемъ, посредствомъ опредѣленія $BaSO^4$.

Дѣлая по описываемому способу опредѣленіе К и Р въ различныхъ жирахъ, я получилъ нижеслѣдующіе результаты:

I. Жиръ коровьяго масла.

1) Сливочное масло изъ деревни Шлиссельбургскаго уѣзда.

1) 3,0742 жира КНО 39,9—(12 . 0,61)=39,9—7,32=32,58 куб. сант.
32,58 . 0,02162=0,7043796; 0,7043796 : 3,0742=**229,1** мгрм.
Твердыхъ кислотъ 27,5 куб. с.; 27,5 . 0,02162=0,5945; 0,5945; 0,5945 : 3,0742=**193,3**

2) 3,0097 жира КНО 40—(13,55 . 0,61)=40—8,2655=31,7345 куб. с.
31,7345 . 0,02162=0,68609989; 0,6809989 : 3,0097=**227,9**
Тв. кк. КНО 26,25 к. с.; 26,25 . 0,02162=0,569525; 0,569525:3,0097=**189,2**

3) 2,9974 жира КНО 40,1—(14,1 . 0,61)=40,1—8,601=31,499 к. с.
31,499 . 0,02162=0,68100838; 0,68100838 : 2,9974=**227,2**
Тв. кк.: КНО 26,6 к. с.; 26,6 . 0,02162=0,574652; 0,574652 : 2,9974=**191,8**

4) 2,9622 ж. КНО 39,9—(13,95 . 0,61)=39,9—8,5095=31,3905 к. с.
31,3905 . 0,02162=0,67866261; 0,67866261 : 2,9622=228.
Тв. кк.: КНО 26,4 к. с.; 26,4 . 0,02162=0,570768; 0,570768 : 2,9622=192,6.
Среднее: 228,02—191,7=36,3.

2) *Смѣтанное масло Шлиссельбургскаго уѣзда.*

1) 2,975 КНО 35—(6,6 . 0,61)=35—4,026=30,974 к. с.
30,974 . 0,02162=0,66965788; 0,66965788 : 2,975=225,0
Тв. кк.: КНО 26,45—(0,2 . 0,61)=26,45—0,122=26,328 к. с.
26,328 . 0,02162=0,56920136; 0,56920136 : 2,975=191,3.

2) 2,9749 жира КНО 35—(6,6 . 0,61)=35—4,026=30,974 к. с.
30,974 . 0,02162=0,66965788; 0,66965788 : 2,9749=225,1.
Тв. кк.: КНО 26,45—(0,2 . 0,61)=26,45—0,122=26,328 к. с.
26,328 . 0,02162=0,56920136; 0,56920136 : 2,9749=191,3.

3) 2,974 ж. КНО 34,95—(6,6 . 0,61)=34,95—4,026=30,924 к. с.
30,924 . 0,02162=0,66857688; 0,66857688 : 2,974=224,8.
Тв. кк.: КНО 26,2 к. с.; 26,2 . 0,02162=0,566444; 0,566444 : 2,974=190,4.

4) 2,9382 ж. КНО 34,9—(6,8 . 0,61)=34,9—4,148=30,752 к. с.
30,752 . 0,02162=0,66485824; 0,66485824 : 2,9382=224,9.
Тв. кк.: КНО 25,8 к. с.; 25,8 . 0,02162=0,557796; 0,557796 : 2,9382=189,8.
Среднее: 224,9—190,7=34,2.

3) *Русское масло Шлиссельбургскаго уѣзда.*

1) 2,2312 ж. КНО 30—(15 . 0,5)=30—7,5=22,5 к. с.
22,5 . 0,0223=0,50175; 0,50175 : 2,2312=224,8.
Тв. кк.: КНО 19,2 к. с.; 19,2 . 0,0223=0,42816; 0,42816 : 2,2312=191,4.

2) 2,2302 ж. КНО 30—(15 . 0,5)=30—7,5=22,5 к. с.
22,5 . 0,0223=0,50175; 0,50175 : 2,2302=224,8.
Тв. кк.: КНО 19,1 к. с.; 19,1 . 0,0223=0,42591; 0,42591 : 2,2302=190,4.
Среднее: 224,8—190,9=33,9.

4) *Сливочное масло Тверской губ.*

1) 2,511 ж. КНО 30—(11,3 . 1)=30—11,3=18,7 к. с.
18,7 . 0,0308=0,57596; 0,57596 : 2,511=229,3.
Тв. кк.: КНО 15,8—(0,3 . 1)=15,8—0,3=15,5 к. с.
15,5 . 0,0308=0,4774; 0,4774 : 2,511=190,1.

2) 2,5423 ж. КНО 30—(11,15 . 1)=30—11,15=18,85 к. с.
18,85 . 0,0308=0,58058; 0,58058 : 2,5423=228,3.
Тв. кк.: КНО 16—(0,3 . 1)=16—0,3=15,7 к. с.
15,7 . 0,0308=0,48356; 0,48356 : 2,5423=190,2.
Среднее: 228,8—190,1=38,7.

5) *Чухонское масло Тверской губ.*

1) 2,351 ж. КНО 25—(7,7 . 1)=25—7,7=17,3 к. с.
17,3 . 0,0308=0,53284; 0,53284 : 2,351=226,7.
Тв. кк.: КНО 14,8—(0,2 . 1)=14,8—0,2=14,6 к. с.
14,6 . 0,0308=0,44968; 0,44968 : 2,351=191,2.

2) 2,2421 КНО 25—(8,5 . 1)=25—8,5=16,5 к. с.
16,5 . 0,0308=0,5082; 0,5082 : 2,2421=226,6.
Тв. кк.: КНО 13,9 к. с.; 13,9 . 0,0308=0,42812; 0,42812 : 2,2421=190,9.
Среднее: 226,6—191,0=35,6.

6) *Русское масло Тверской губ.*

1) 3,7812 ж. КНО 35—(7,2 . 1)=35—7,2=27,8 к. с.
27,8 . 0,0308=0,85624; 0,85624 : 3,7812=226,4.
Тв. кк.: КНО 23,7—(0,2 . 1)=23,7—0,2=23,5 к. с.
23,5 . 0,0308=0,7238; 0,7238 : 3,7812=191,4.

2) 3,514 ж. КНО 35—(9,2 . 1)=35—9,2=25,8 к. с.
25,8 . 0,0308=0,79464; 0,79464 : 3,514=226,1.
Тв. кк.: КНО 22,9—(1,1 . 1)=22,9—1,1=21,8 к. с.
21,8 . 0,0308=0,67144; 0,67144 : 3,514=191,0.
Среднее: 226,2—191,2=35.

7) *Сливочное масло Псковской губ.*

1) 2,7212 ж. КНО 30—(9,25 . 1)=30—9,25=20,75 к. с.
20,75 . 0,0301=0,624575; 0,624575 : 2,7212=229,5.
Тв. кк. КНО 17,8—(0,6 . 1)=17,8—0,6=17,2 к. с.
17,2 . 0,0301=0,51772; 0,51772 : 2,7212=190,2.

2) 2,6821 ж. КНО 30—(9,55 . 1)=30—9,55=20,45 к. с.
20,45 . 0,0301=0,6155245; 0,6155245 : 2,6821=229,5.
Тв. кк.: КНО 17,2—(0,2 . 1)=17,2—0,2=17 к. с.
17 . 0,0301=0,5117; 0,5117 : 2,6821=190,7.
Среднее: 229,5—190,4=39,1.

8) *Сливочное масло, приготовленное въ городѣ.*

1) 4,2908 ж. КНО 39,9—(13,6 . 0,46)=39,9—6,256=33,644 к. с.
33,644 . 0,02901=0,97607046; 0,97607046 : 4,2908=227,4.
Тв. кк.: КНО 28 к. с.; 28 . 0,02901=0,81228; 0,81228 : 4,2908=189,3.

2) 4,2445 ж. КНО 39,95—(14,3 . 0,46)=39,95—6,578=33,372 к. с.
33,372 . 0,02901=0,96812172; 0,96812172 : 4,2445=228.
Тв. кк.: КНО 27,8 к. с.; 27,8 . 0,02901=0,806478; 0,806478 : 4,2445=189,3.
Среднее: 227,7—189,6=38,1.

9) *Сметанное масло, приготовленное въ городѣ.*

1) 4,298 КНО 39,9—(14,3 . 0,46)=39,9—6,578=33,322 к. с.
33,322 . 0,02901=0,96667122; 0,96667122 : 4,298=224,9.
Тв. кк.: КНО 27,85 к. с.; 27,85 . 0,02901=0,8079285=187,9.

2) 4,2114 КНО 39,9—(15,3 . 0,46)=39,9—7,038=32,862 к. с.
32,862 . 0,0291=0,95332662; 0,95332662 : 4,2114=226,3.
Тв. кк.: КНО 27,35 к. с.; 27,35 . 0,02901=0,7934235; 0,7934235 : 4,2114=188,3.
Среднее: 225,6—188,1=37,5.

Среднее изъ всѣхъ анализовъ коровьяго жира:
226,9—190,4=36,5.

Колебанія для К 224,8—229,5
" " Р 188,1—191,7
" " L 33,9—39,1.

II. Говяжій жиръ.

I. Почечный жиръ.

1) 2,0 КНО 25—(13,45 . 0,57)=25—7,6665=17,3335 к. с.
17,3335 . 0,02328=0,40351224; 0,40351224 : 2=201,7.
Тв. кк.: КНО 16,9 к. с.; 16,9 . 0,02328=0,39208; 0,39208 : 2=196.

2) 1,9818 КНО 25—(13,5 . 0,57)=25—7,695=17,305 к. с.
17,305 . 0,02328=0,4028604; 0,4028604 : 1,9818=203,2.
Тв. кк.: КНО 16,8 к. с.; 16,8 . 0,02328=0,38976; 0,38976 : 1,9818=196,8.
Среднее: 202,4—196,4=6.

2) Почечный жиръ.

1) 2,6675 КНО 30,6—(10,1 . 0,61)=30,6—6,761=24,839 к. с.
24,839 . 0,02162=0,53701918; 0,53701918 : 2,6675=201,3.
Тв. кк. КНО 24,3 к. с.; 24,3 . 0,02162=0,524366; 0,524366 : 2,6675=196,5

2) 2,0216 КНО 25—(13,0,57)=25—7,524=17,476 к. с.;
17,476 . 0,02328=0,40684128; 0,40684128 : 2,0216=201,1.
Тв. кк.: 17,1 к. с.; 17,1 . 0,02328=0,398088; 0,398088 : 2,0216=196,9.
Среднее: 201,2—196,7=4,5.

3) Жиръ филе.

1) 2,01 КНО 25,1—(13,5 . 0,57)=25,1—7,695=17,405 к. с.
17,405 . 0,02328=0,405188; 0,405188 : 2,01=200.
Тв. кк.: КНО 17 к. с.: 17 . 0,02328=0,39576; 0,39576 : 2,01=196,8.

2) 2,9484 КНО 30—(8,2 . 0,57)=30—4,664=25,336 к. с.
25,336 . 0,02328=0,58962208; 0,58962208 : 2,9484=199,9.
Тв. кк.: КНО 25,1 к. с.: 25,1 . 0,02328=0,584328; 0,584328 : 2,9484=198,1.
Среднее: 199,9—197,4=2,5.

4) *Жиръ филе.*

1) 1,9666 КНО 25—(14,4 . 0,57)=25—8,208=16,792 к. с.
16,792 . 6,02328=0,39091776; 0,39091776 : 1,9666=198,7.
Тв. кк.: КНО 16,6 к. с.; 16,6 . 0,02328=0,386448; 0,386448 : 1,9666=196,5.

2) 2,8075 КНО 24,9—(12,3 . 0,46)=24,9—5,658=19,242 к. с.
19,242 . 0,02904=0,5587868; 0,5587868 : 2,8075=199.
Тв. кк.: КНО 19,05 к. с.; 19,05 . 0,02904=0,553212; 0,553212 : 2,8075=197.
Среднее: 198,8—196,7=2,1.

5) *Жиръ филе.*

1) 2,874 КНО 24,9—(11,2 . 0,46)=24,9—5,152=19,748 к. с.
19,748 . 0,02904=0,57348192; 0,57348192 : 2,874=199,5.
Тв. кк.: КНО 19,6 к. с.; 19,6 . 0,02904=0,569184; 0,569184 : 2,874=198.

2) 2,8026 КНО 24,9—(12,35 . 0,46)=24,9—5,681=19,219 к. с.
19,219 . 0,02904=0,56811976; 0,56811976 : 2,8026=199,1.
Тв. кк.: КНО 1,95 к. с.; 19,5 . 0,02904=0,553212; 0,553212 : 2,8026=197,3.
Среднее: 199,3—197,6=1,7.

6) *Жиръ филе.*

1) 2,405 КНО 25,2—(16,55 . 0,4293)=25,2—7,104915=18,095085 к. с.
18,095085 . 0,02632=0,476262372; 0,476262372 : 2,405—198
Тв. кк.: КНО 18—(0,4 . 0,4293)=18—0,17172=17,82828 к. с.
17,82828 . 0,02632=0,4692423298; 0,4692423298 : 2,405=195,1.

2) 2,3436 КНО 25—(17 . 0,4293)=25—7,2983=17,7017 к. с.
17,7017 . 0,02632=0,465908744; 0,465908744 : 2,3436=198,8.
Тв. кк.: КНО 17,7—(0,4 . 0,4293)=17,7—0,17172=17,52828 к. с.
17,52828 . 0,02632=0,4613443296; 0,4613443296 : 2,3436=196,8.

3) 2,3133 КНО 26,5—(21,2 . 0,4293)=26,5—9,10116=17,39884 к. с.
17,39884 . 0,02632=0,3479768; 0,3479768 : 2,3133=197,9.
Тв. кк.: КНО 17,4—(0,4 . 0,4293)=17,4—0,17172=17,22828 к. с.
17,22828 . 0,02632=0,453478296; 0,453478296 : 2,3133=196.
Среднее: 198,2—195,9=2,3.

7) *Жиръ изъ сальника.*

1) 3,9882 КНО 50—(27,6 . 0,57)=50—15,732=34,268 к. с.
34,268 . 0,02328=0,79775904; 0,79775904 : 3,9882=199,9.
Тв. кк.: КНО 33,7 к. с.; 33,7 . 0,02328=0,784536; 0,784536 : 3,9882=196,7.

2) 3,044 КНО 29,9—(6,6 . 0,57)=29,9—3,762=26,138 к. с.
26,138 . 0,02328=0,60849264; 0,60849264 : 3,044=199,8.
Тв. кк.: КНО 26—(0,4 . 0,57)=26—0,228=25,772 к. с.
25,772 . 0,02328=0,5999256; 0,5999256 : 3,044=197.

3) 2,0941 КНО 32,6—(25.7 . 0,57)=32,6—14,649=17,951 к. с.
17,951 . 0,02328=0,41789928; 0,41789928 : 2,0941=199,5.
Тв. кк.: КНО 17,6 к. с.; 17,6.0,02328=0,411909047; 0,411909047:2,0941=196,7.
Среднее: 199,7—196,8=2,9.

Среднее изъ всѣхъ анализовъ говяжьяго жира:
19,992—196,78=3,14.
Колебанія для К 198,2—202,4.
„ „ Р 195,9—197,4.
„ „ L 1,7—6,0.

III. Бараній жиръ.

1) 2,0725 КНО 21,9—(15,55.0,4293)=21,9—6,675615=15,224385 к. с.
15,224385.0,02632=0,4007058132; 0,4007058132:2,0725=193,3.
Тв. кк.: КНО 15,15—(0,3.0,4293)=15,15—0,13179=15,01821 к. с.
15,01821.0,02632=0,3952792872; 0,3952792872:2,0725=192,6.

2) 2,135 КНО 21,95—(14,9.0,4293)=21,95—6,39657=15,53343 к. с.
15,53343.0,02632=0,488398776; 0,488398776:2,135=191,4.
Тв. кк.: КНО 15,4—(0,2.0,4293)=15,4—0,08586=15,41414 к. с.
15,41414.0,02632=0,4057001648; 0,4057001648:2,135=190,0.
Среднее: 192,3—191,3=1.

2) *Тоже бараній жиръ.*

1) 2,0801 КНО 20,3—(10,9.0,42716)=20,3—4,65539=15,64461 к. с.
15,64461.0,26046=0,40747951206; 0,40747951206:2,0801=195,8.
Тв. кк.: КНО 15,5—(0,1.0,4271)=15,5—0,04271=15,45729 к. с.
15,45729.0,02604=0,4025078316; 0,4025078316:2,0801=193,5.

2) 2,0843 КНО 20,5—(10,5.0,4271)=20,5—4,48455=15,56545 к. с.
15,56545.0,02604=0,4054177107; 0,4054177107:2,0843=194,5.
Тв. кк.: КНО 15,5—(0,1.0,4271)=15,5—0,04271=15,45729 к. с.
15,45729.0,02604=0,4025078316; 0,4025078316:2,0843=193,1.

3) 3,0372 КНО 27—(8,9 . 0,4271)=27—3,80119=23,19881 к. с.
23,19881 . 0,02604=0,6040970124; 0,6040970124 : 3,0372=195,5.
Тв. кк.: КНО 22,6 к. с.; 22,6 . 0,02604=0,588504; 0,588504:3,0372=193,7.
Среднее: 195,2—193,4=1,8.

Среднее изъ обоихъ анализовъ бараньяго жира:
193,7—192,3=1,4.
Колебанія для К 191,4—195,8.
„ „ Р 190—193,7.
„ „ L 0,7—2,3.

IV. Жиръ подсолнечнаго масла.

1) 2,1986 КНО 19,95—(9,25 . 0,4271)=19,95—3,950675=15,999325 к. с.
15,999325 . 0,2604=0,416622423; 0,416622423 : 2,1986=189,5.
Тв. кк.: 15,5—(0,1 . 0,4271)=15,5—0,04271=15,45729 к. с.
15,45729 . 0,02604=0,4025078316; 0,4025078316:2,1986=183.

2) 2,2544 КНО 20,3—(9,25 . 0,4271)=20,3—3,950675=16,349325 к. с.
16,349325 . 0,02604=0,425736423; 0,425736423 : 2,2544=188,8.
Тв. кк.: 16 к. с.; 16 . 0,02604=0,41664; 0,41664 : 2,2544=184,8.

3) 2,183 КНО 19,95—(9,95 . 0,4271)=19,95—4,249645=15,700355 к. с.
15,700355 . 0,02604=0,4088372442; 0,4088372442 : 2,183=187,3.
Тв. кк.: 15,5—(0,1.0,4271)=15,5—0,04271=15,45729 к. с.
15,45729 . 0,02604=0,4025078316; 0,4025078316 : 2,183=184,4.
Среднее: 188,5—184,0=4,5.

Изъ этихъ таблицъ видно, что предлагаемый методъ даетъ три числа: K, P и L для оцѣнки масла. K—факторъ омыленія, на немъ Koettstorfer и основалъ свой способъ опредѣленія подмѣси посторонняго жира къ коровьему маслу. По Koettstorfer'у предѣлъ колебаній для K въ коровьемъ маслѣ 221,5—232,4. Но изъ предлагаемыхъ таблицъ анализовъ различныхъ жировъ видно, что можно составить смѣсь изъ коровьяго жира и говяжьяго или другаго жира, для которой K будетъ превышать положенный для K коровьяго масла minimum. Такъ, если возьмемъ говяжій жиръ № 7, котораго K=199,7, и жиръ коровьяго масла № 2, котораго K=224,9, то легко высчитать, что K въ десятипроцентной смѣси этихъ жировъ будетъ=222,3, а въ пятнадцатипроцентной—221,1. Слѣдующая таблица показываетъ измѣненіе K въ зависимости отъ увеличенія примѣси говяжьяго жира къ жиру коровьяго масла.

При 10% — K=222,3
„ 15% — K=221,1
„ 20% — K=219,8
„ 25% — K=218,6
„ 30% — K=217,3
„ 40% — K=214,8
„ 50% — K=212,3

Если теперь опредѣлить % примѣси по формулѣ Koettstorfer'a: X=(227—n) 3,17, подставивъ вмѣсто n соотвѣтствующія числа, получимъ:

При 10% — X=14,89
„ 15% — X=18,7
„ 20% — X=22,6
„ 25% — X=26,6
„ 30% — X=30,7
„ 40% — X=38,6
„ 50% — X=46,59

Возьмемъ тотъ же говяжій жиръ и будемъ дѣлать примѣсь его къ коровьему жиру № 1, котораго K=228,02, получимъ:

При 10% смѣси K=225,1
„ 15% „ K=223,17
„ 20% „ K=222,35
„ 25% „ K=220,94
„ 30% „ K=219,52
„ 40% „ K=216,8
„ 50% „ K=213,86

Высчитывая по формулѣ % примѣси, получимъ:

При 10% — 6,023%
„ 15% — 10,2%
„ 20% — 14,6%
„ 25% — 19,2%
„ 30% — 23,7%
„ 40% — 35,5%
„ 50% — 41,6%

Изъ этихъ двухъ примѣровъ смѣсей, говяжьяго жира съ жиромъ коровьяго масла, видно что, высчитывая % примѣси по формулѣ Koettstorfer'a, получаемъ результатъ, тѣмъ болѣе рознящійся отъ дѣйствительности, чѣмъ выше факторъ омыленія коровьяго жира, употребляемаго для смѣси. Кромѣ того, въ первомъ примѣрѣ въ 10% смѣси, а во второмъ даже 20% мы не имѣемъ никакого основанія даже предполагать примѣсь посторонняго жира, такъ какъ въ нихъ К больше 221,5, то есть того minimum'a, который установленъ Koettstorfer'омъ для коровьяго масла. Слѣдовательно имѣя 20% примѣси говяжьяго жира и опредѣливъ К равнымъ 222,35, мы должны считать такое масло цѣльнымъ, натуральнымъ коровьимъ масломъ. Такъ какъ maximum для К коровьяго жира по Koettstorfer'y равняется 232,4, то легко предвидѣть возможность, что масло и съ значительно бо́льшимъ содержаніемъ посторонняго жира придется считать за чистое цѣльное масло. Если смѣшаемъ, напримѣръ, тотъ же № 7 говяжій жиръ съ масломъ, для котораго К=232,4, то еще при 33% подмѣси говяжьяго жира К будетъ 221,6, и только при 34% К дѣлается 221,28.

Изъ всего этого ясно слѣдуетъ, что вслѣдствіе большаго колебанія К для жира коровьяго масла, одного фактора омыленія недостаточно не только для того, чтобы высчитать % подмѣси, но даже для того, чтобы открыть ее.

Нѣтъ, конечно, основаній ожидать, чтобы Р—количество КНО, идущее на твердыя кислоты въ граммѣ жира, было бы болѣе пригодно для этого. Вѣдь способъ Hehner'a, основанный на опредѣленіи твердыхъ кислотъ, даетъ погрѣшности въ опредѣленіи % примѣси на 50%; Р, какъ величина эквивалентная твердымъ кислотамъ, не можетъ дать лучшихъ результатовъ.

Воспользоваться L—числомъ КНО, идущимъ на летучія кислоты въ граммѣ жира, казалось бы болѣе удобно, потому что колебанія для L коровьяго масла незначительны. Дѣйствительно, если прослѣдимъ измѣненія L коровьяго масла въ зависимости отъ прибавленія къ маслу говяжьяго жира, то увидимъ, что колебанія въ

двухъ рядахъ смѣсей будутъ не велики. Слѣдующая таблица представляетъ это измѣненіе L; цифры 1-го столбца указываютъ L отъ прибавленія говяжьяго жира № 7 маслу № 2, цифры 2-го—къ маслу № 1.

10%	— 31	— 32,9
15%	— 29,5	— 31,3
20%	— 27,9	— 29,6
25%	— 26,4	— 27,9
30%	— 24,8	— 26,2
40%	— 21,7	— 23,6
50%	— 18,6	— 19,6

Если имѣть въ виду minimum, выведенный изъ моихъ анализовъ коровьяго жира для L, то L въ 10% смѣсяхъ будетъ меньше его. Но съ другой стороны, не смотря на незначительное колебаніе для L коровьяго масла (33,9—39,1), всетаки можно приготовить смѣсь, при которой L будетъ между предѣлами. Такъ, если возьмемъ жиръ № 1, L котораго=6, и коровье масло № 7, для котораго L—39,1, то 10% подмѣсь говяжьяго жира къ маслу будетъ имѣть L равнымъ 35,7, а 15%—34,1, и только при 20% примѣси L будетъ 32,4.

Такимъ образомъ ни K, ни P, ни L, сами по себѣ, не представляютъ надежныхъ данныхъ для оцѣнки жира на предметъ опредѣленія подмѣси къ коровьему маслу посторонняго жира; но если прослѣдить измѣненіе всѣхъ трехъ даваемыхъ предлагаемымъ методомъ факторовъ, то замѣтимъ, что они всегда содержатся между собою въ извѣстныхъ отношеніяхъ и что отношенія эти слишкомъ розны для жира коровьяго масла и другихъ жировъ, обычно употребляемыхъ для подмѣсей къ коровьему маслу. Воспользуемся всѣми отдѣльными анализами и прослѣдимъ эти отношенія въ жирѣ коровьяго масла, а также въ говяжьемъ и бараньемъ жирѣ. Цифры 4-го столбца подъ литерой q указываютъ геометрическое отношеніе K къ L.

Жиръ коровьяго масла.							Говяжій и бараній жиръ.						
K	—	P	=	L		q	K	—	P	=	L		q
229,1	—	193,3	=	35,8		6,120	201,7	—	196	=	5,7		35,385
227,9	—	189,2	=	38,7		5,860	203,2	—	196,8	=	6,4		31,750
227,2	—	291,8	=	35,4		6,415	201,3	—	196,5	=	4,8		41,937
228	—	192,6	=	35,4		6,440	201,3	—	196,9	=	4,2		47,928
225	—	191,3	=	33,7		6,668	200	—	196,8	=	3,2		62,187
225,1	—	191,3	=	33,8		6,659	199,9	—	198,1	=	1,8		111 055
224,8	—	190,4	=	34,4		6,534	198,7	—	196,5	=	2,2		90,318
224,9	—	189,8	=	35,1		6,407	199,0	—	197	=	2		99,500
224,8	—	191,4	=	33,5		6,733	199,5	—	198	=	1,5		133,000

Жиръ коровьяго масла.						Говяжій и бараній жиръ.					
K	—	P	=	L	q	K	—	P	=	L	q
224,8	—	190,4	=	34,4	6,534	199,1	—	197,3	=	1,8	110,611
229,3	—	190,1	=	39,2	5,875	198	—	195,1	=	2,9	68,275
228,3	—	190,2	=	38,1	5,992	198,8	—	196,8	=	2	99,400
226,7	—	191,2	=	35,5	6,385	197,9	—	196	=	1,9	104,105
226,6	—	190,9	=	35,7	6,347	199,9	—	196,7	=	3,2	62,437
226,4	—	191,4	=	35,0	6,468	199,8	—	197	=	1,8	111,000
226,1	—	191,0	=	35,1	6,441	199,5	—	196,7	=	2,8	71,250
229,5	—	190,2	=	39,3	5,839	193,3	—	192,6	=	0,7	276,142
229,5	—	190,7	=	38,8	5,914	191,4	—	190,0	=	1,4	137,071
227,4	—	189,3	=	38,1	5,968	195,8	—	193,5	=	2,3	85,130
228,0	—	189,3	=	38,7	5,891	194,5	—	193,1	=	1,4	138,928
224,9	—	187,9	=	37	6,078	195,5	—	193,7	=	1,8	108,611
226	—	188,3	=	38	5,947						

Изъ этой таблицы слѣдуетъ, что minimum для K коровьяго масла равняется 224,8; но отдадимъ въ этомъ случаѣ преимущество Koettstorfer'у и согласимся, что minimum этотъ 221,5, то все таки онъ будетъ значительно отстоять отъ maximuma K для другихъ жировъ, равнаго 203,2. Далѣе, maximum для P коровьяго жира=193,3, тогда какъ minimum для P другихъ жировъ 190; но за то тотъ коровій жиръ, въ которомъ P=193,3, имѣетъ K=229,1, тогда какъ въ жирѣ, съ P равнымъ 190, K=191,4. Послѣднее вновь подтверждаетъ, сказанное уже мною выше, что однимъ какимъ нибудь изъ трехъ факторовъ нельзя пользоваться для оцѣнки жира, а что для этого необходимо имѣть въ виду отношенія ихъ между собою. Въ общемъ K и L, какъ видно изъ таблицы, значительно больше въ коровьемъ маслѣ, чѣмъ въ другихъ жирахъ, а P коровьяго жира меньше чѣмъ P другихъ жировъ. q—геометрическое отношеніе K къ L въ коровьемъ жирѣ держится съ замѣчательнымъ постоянствомъ около 6, тогда какъ q другихъ жировъ сильно колеблется и значительно больше q коровьяго масла. Спрашивается, какъ будетъ видоизмѣняться q, то есть отношеніе всѣхъ кислотъ къ жидкимъ, если къ коровьему жиру постепенно прибавлять говяжій жиръ. q есть производное K и L, а въ смѣси двухъ жировъ q будетъ производнымъ отъ двухъ K и двухъ L, величинъ, которыя, суммируясь между собою, дадутъ новыя K и L для смѣси. Понятно, что всѣ три фактора въ маслѣ, жирѣ, и наконецъ, въ получаемой смѣси будутъ различны. Пусть K, P и L— будутъ выражать факторы масла, въ жирѣ K'P'L'', а въ смѣси K''P''L''. Если X будетъ % примѣси говяжьяго жира, то 100—X— будетъ выражать чистый, коровій жиръ, и, опредѣляя измѣненіе K въ смѣси, получимъ $K'' = \frac{(100-X)\,K + K'X}{100}$; а $L'' = \frac{(100-X)\,L + L'X}{100}$.

Отсюда q (или $\frac{K''}{L''}$) для смѣси выразится формулой:

$$\frac{(100-X)\ K+K'X}{(100-X)\ L+L'X}=q$$

$$100\ K-KX+KX=100\ Lq-LqX+L'qX$$

$$K'X-KX+LqX-L'qX=100\ Lq-100\ K.$$

$$X=\frac{100\ Lq-100\ K}{K'-K+Lq-L'q}$$

Подставимъ вмѣсто $q-\frac{K''}{L''}$

$$X=\frac{100\ L\frac{K''}{L''}-100\ K}{K'-K+L\frac{K''}{L''}-L'\frac{K''}{L''}}$$

$$X=\frac{100\ L\ K''-100\ L''K}{(K'-K)\ L''+(L-L')K''}$$

$$X=\frac{(L\ K''-L''K)\ 100}{(L-L')\ K''-(K-K')\ L''}$$

Въ этой формулѣ величины K, K′, L и L′ должны быть постоянными, выведенными эмпирически; K″ и L″ даются анализомъ. Пока оставимъ эту формулу въ такомъ видѣ, какъ она есть и провѣримъ ее на смѣсяхъ извѣстныхъ намъ жировъ, то есть на смѣсяхъ такихъ жировъ, всѣ три фактора которыхъ—K, P и L были бы намъ извѣстны. Возьмемъ говяжій жиръ № 7, у котораго K′—P′=L′ будетъ 199,7—196,8=2,9, и масло № 2, у котораго K—P=L будетъ 224,9—190,7=34,2. Если къ маслу № 2 прибавимъ 10% жира № 7, то K″—P″=L″ для этой смѣси будетъ 222,3—191,3=31. Если въ формулѣ $X=\frac{(L\ K''-L''K)\ 100}{(L-L')\ K''-(K-K')\ L''}$ сдѣлать соотвѣтствующія подстановленія, то получимъ.

$$X=\frac{(34,2\ .\ 222,3-31,224,9)\ 100}{(34,2-2,9)\ 222,3-(224,9-199,7)\ .\ 31}=\frac{36077}{6176,79}=10,2\%$$

Въ 15% подмѣси говяжьяго жира K″—P″=L будетъ 221,1—191,6=29,5.

$$X=\frac{(34,2\ .\ 221,1-29,5\ .\ 224,9)\ 100}{(34,2-2,9)\ 221,1-(224,9-199,7)\ 29,5}=\frac{92707}{6177,03}=14,6\%$$

Колебанія въ десятыхъ процента происходятъ отъ неточности вычисленія въ десятыхъ. Возьмемъ еще примѣръ и будемъ высчитывать сотыя доли дробей. Въ 20% примѣси K″—P″=L″, будетъ 219,86—191,92=27,94.

$$X=\frac{(34,2\ .\ 219,86-27,94\ .\ 224,9)\ 100}{(34,2-2,9)\ 219,86-(224,9-199,7)\ 27,94}=\frac{123550,6}{6177,53}=20\%$$

Возьмемъ теперь тотъ же № 7 жиръ и будемъ прибавлять его къ коровьему маслу № 1, у котораго K—P=L будетъ 228,02—191,7=36,32.

Для 10% примѣси говяжьяго жира K″—P″=L″ будетъ 225,18—192,21=32,97.

$$X=\frac{(36,32,225,18-32,97\,.\,228,02)\ 100}{(36,32-2,9)\ 225,18-(228,02-199,7)\ 32,97}=\frac{66071,82}{6591,7952}=10,02\%$$

Для 15% примѣси говяжьяго жира K″—P″=L″ будетъ 223,77—192,46=31,31.

$$X=\frac{(36,32\,.\,223,77-31,31\,.\,228,02)\ 100}{(36,32-2,9)\ 223,77-(228,02-199,7)\ 31,31}=\frac{98802,02}{6591,6942}=14,98\%$$

Для 20% примѣси K″—P″=L″ будетъ 222,35 — 192,72=29,63.

$$X=\frac{(36,32\,.\,222,35-29,63\,.\,228,02)\ 100}{(36,32-2,9)\ 222,35-(228,02-199,7)\ 29,63}=\frac{131951,94}{6591,8154}=20,01\%$$

Изъ приведенныхъ примѣровъ очевидно слѣдуетъ, что, высчитывая % примѣси по выведенной нами формулѣ, получаются результаты соотвѣтствующіе дѣйствительности. Но, имѣя въ виду собственно провѣрку формулы, для примѣровъ этихъ мы брали завѣдомо намъ извѣстные жиры, высчитывали величины для K″, P″ и L″ смѣсей и подставляли ихъ въ формулу. Примѣры эти поэтому доказываютъ лишь, что формула вѣрна, но насколько она пригодна для употребленія на практикѣ во всѣхъ могущихъ встрѣтиться случаяхъ—это предстоитъ еще рѣшить.

Спрашивается, дастъ ли дѣйствительно предлагаемый методъ тѣ или близкія къ нимъ величины, какія высчитываются для K″, P″ и L″ въ смѣси двухъ завѣдомо извѣстныхъ жировъ — это во первыхъ; во вторыхъ—не зная жировъ, берущихся для смѣси, какія величины должно подставить въ формулѣ вмѣсто K, K′, L и L′, которыя должны быть постоянными. Вотъ два вопроса, отъ благопріятнаго рѣшенія которыхъ зависитъ судьба предлагаемой формулы. Для рѣшенія перваго изъ нихъ, то есть дастъ ли самъ методъ для K″, P″ и L″ смѣси тѣ величины, которыя являются результатомъ суммированія K, P и L масла и K′, P′, L′ жира и которыя получаются вычисленіемъ, сдѣлано два ряда опытовъ съ смѣсями извѣстныхъ жировъ, при чемъ K″, P″ и L″ опредѣлены и вычисленіемъ и прямымъ изслѣдованіемъ смѣсей по предлагаемому методу. Нижеслѣдующія таблицы показываютъ веденіе и результаты этихъ опытовъ.

I РЯДЪ опытовъ продѣланъ съ масломъ № 2 и говяжьимъ жиромъ № 7.

1) Анализъ 50% смѣси.

а) 3,0967	КНО 25,1—(2 . 0,42)=25,1—0,84=24,26 к. с. 24,26 . 0,0271=0,657446; 0,657446 : 3,0967=212,3 (K″).
Тв. кк.	КНО 23—(2 . 0,42)=23—0,84=22,16 к. с.; 22,16 . 0,0271=0,600536 0,600536 : 3,0967=193,9 (P″).

b) 2,9218 КНО 25—(5·0,42)=25—2,1=22,9 к. с.
22,9 . 0,0271=0,62059; 0,62059 : 2,9218=212,3 (К″).
Тв. кк.: КНО 21—(0,3 . 0,42)=21—0,126=20,874; 20,874 . 0,0271=0,5656854; 0,5656854 : 2,9218=193,6 (Р″).

c) 2,8924 КНО 25,2—(6 . 0,42)=25,2 - 2,52=22,68 к. с.
22,68 . 0,0271=0,614628; 0,614628 : 2,8924=212,4 (К″).
Тв. кк.: КНО 20,65 к. с.; 20,65 . 0,0271=0,559615; 0,559615 : 2,8924=193,4 (Р″).

Среднее изъ трехъ анализовъ 212,3—193,6=18,7.

Вычисленіемъ получается 212,3—193,7=18.6.

2) Анализъ 40% примѣси говяжьяго жира.

a) 3,3309 КНО 30—(8,5 . 0,42)=30—3,57=26,43 к. с.
26,43 . 0,0271=0,716153; 0,716153 : 3,3309=215 (К″).
Тв. кк.: КНО 23,75 к. с.; 23,75 . 0,0271=0,643625; 0,643625 : 3,309=193,2 (Р″).

b) 3,2901 КНО 30,1—(9,6 . 0,42)=30,1—4,032=26,068 к. с.
26,068 . 0,0271=0,7064428; 0,7064428 : 3,2901=214,7 (К″).
Тв. кк.: КНО 24—(1,3 . 0,42)=24—0,576=23,424 к. с.
23,424 . 0,0271=0,6347904; 06347904 : 3,2901=192,9 (Р″).

c) 3,3164 КНО 30—(8,9 . 0,42)=30—3,738=26,262 к. с.
26,262 . 0,0271=0,7117002; 0,7117002 : 3,3164=214,4 (К″).
Тв. кк.: КНО 23,65 к. с.; 23,65 . 0,0271=0,640915; 0,640915 : 3,3164=193,1 (Р″).

Среднее изъ трехъ анализовъ 214,7—193=21,7.

Вычисленіемъ получается 214,8—193,1=21,7.

3) Анализъ 30% примѣси говяжьяго жира.

a) 3,2594 КНО 27—(2 . 0,42)=27—0,84=26,16 к. с.
26,16 . 0,0271=0,708936; 0,708936 : 3,2594=217,5 (К″).
Тв. кк.: КНО 24—(2 . 0,42)=24—0,84=23,16 к. с.
23,16 . 0,0271=0,627636; 0,627636 : 3,2594=192,5 (Р″).

b) 3,1039 КНО 27—(5 . 0,42)=27—2,1=24,9 к. с.
24,9 . 0,0271=0,67479; 0,67479 : 3,1039=217,4 (К″).
Тв. кк.: КНО 23—(2,2 . 0,42)=23—0,424=22,076 к. с.; 22,076 . 0,0271=0,5982596; 0,5982596 : 3,1039=192,7 (Р″).

c) 3,0273 КНО 27,1—(6,7 . 0,42)=27,1—2,814=24,286 к. с.
24,286 . 0,0271=0,6581506; 0,6581506 : 3,0273=217,4 (К″).
Тв. кк.: КНО 22—(1,2 . 0,42)=22—0,504=21,496 к. с.
21,496 . 0,0271=0,5824416; 0,5824416 : 3,0273=192,3 (Р″).

Среднее изъ трехъ анализовъ: 217,4—192,5=24,9.

Вычисленіемъ получается: 217,3—192,5=24,8.

4) Анализъ 25% примѣси говяжьяго жира.

a) 3,3067 КНО 30,1—(8,1 . 0,42)=30,1—3,402=26,698 к. с.
26,698 . 0,0271=0,7235158; 0,7235158 : 3,3067=218,8 (К″).
Тв. кк.: КНО 24,1—(1,5 . 0,42) 24,1—0,63=26,47 к. с.
23,47 . 0,0271=0,635837; 0,635837 : 3,3067=192,2 (Р″).

b) 3,3073 КНО 19,9—(4,7 . 0,42)=19,9—3,134=16,766 к. с.
16,766 . 0,0271=0,7226456; 0,7226456 : 3,3073=218,5 (Б').
Тв. кн.: КНО 24,1—(1,5 . 0,42)=24,1—0,63=23,47 к. с.
23,47 . 0,0271=0,636037; 0,636037 : 3,3073=192,3 (Р').

c) 3,221 КНО 19,9—(7,9 . 0,42)=19,9—3,318=16,582 к. с.
16,582 . 0,0271=0,7041122; 0,7041122 : 3,221=218,6 (Б').
Тв. кн.: КНО 23—(0,4 . 0,42)=23—0,168=22,832 к. с.; 22,832 . 0,0271=
0,6187472; 0,6187472 : 3,221=192 (Р').

Среднее изъ трехъ анализовъ 218,6—192,1=26,5.
Вычисленіемъ получается 218,6—192,2=26,4.

5) **Анализъ 20% примѣси говяжьяго жира.**

a) 2,3953 КНО 24—(10 . 0,49)=24—4,9=19,1 к. с.
19,1 . 0,02739=0,523269; 0,523269 : 2,3953=220 (Б').
Тв. кн.: КНО 16,65 к. с.; 16,65 . 0,02739=0,4559735; 0,4559735 : 2,3953=
191,7 (Р').

b) 2,5130 КНО 25—(10 . 0,49)=25—4,9=20,1 к. с.
20,1 . 0,02739=0,550539; 0,550539 : 2,513=219,8.
Тв. кн.: КНО 17,55 к. с.; 17,55 . 0,02739=0,4810045; 0,4810045 : 2,513=191,9

c) 2,4637 КНО 25—(11 . 0,49)=25—5,39=19,61 к. с.
19,61 . 0,02739=0,5410399; 0,5410399 : 2,4637=219,6.
Тв. кн.: КНО 17,15 к. с.; 17,15 . 0,02739=0,4731885; 0,4731885 : 2,4637=192.
Среднее изъ трехъ анализовъ 219,8—191,8=28.
Вычисленіемъ получается 219,8—191,9=27,9.

6) **Анализъ 15% примѣси говяжьяго жира.**

a) 2,9361 КНО 25—(3 . 0,49)=25—1,47=23,53 к. с.
23,53 . 0,02739=0,6491927; 0,6491927 : 2,9361=221,1.
Тв. кн.: КНО 19,35 к. с.; 19,35 . 0,02739=0,5614365; 0,5614365 : 2,9361=
191,2.

b) 2,6414 КНО 25—(4,5 . 0,49)=25—2,205=22,795 к. с.
22,795 . 0,02739=0,62391405; 0,62391405 : 2,6414=221,3.
Тв. кн.: КНО 19,8 к. с.; 19,8 . 0,02739=0,542292; 0,542292 : 2,6414=192,0.

c) 3,0904 КНО 25—(0,5 . 0,49)=25—0,245=24,755 к. с.
24,755 . 0,02739=0,68399045; 0,68399045 : 3,0904=221.
Тв. кн.: КНО 21,45 к. с.; 21,45 . 0,02739=0,5918055; 0,5918055 : 3,0904=
191,4.

Среднее изъ трехъ анализовъ 221,1—191,6=29,5.
Вычисленіемъ получается 221,1—191,6=29,5.

7) **Анализъ 10% примѣси говяжьяго жира.**

a) 2,5006 КНО 25—(9,8 . 0,49)=25—4,802=20,198 к. с.
20,198 . 0,02739=0,55368332; 0,55368332 : 2,5006=222,3.
Тв. кн.: КНО 17,35 к. с.; 17,35 . 0,02739=0,47565; 0,47565 : 2,5006=191,4.

b) 2,606 КНО 24,95—(9,1 . 0,49)=24,95—4,463=20,487 к. с.
20,487 . 0,02739=0,57903133; 0,57903133 : 2,606=222,4.
Тв. кн.: КНО 18,1 к. с.; 18,1 . 0,02739=0,499379; 0,499379 : 2,606=191,4.

c) 2,49 КНО 26—(12,1 . 049)=26—5,929=20,071 к. с.
20,071 . 0,02759=0,55375889; 0,55375889 : 2,49=222,3.
Тв. кк.: КНО 17,3—(0,1 . 0,49)=17,3—0,049=17,251 к. с.
17,251 . 0,02759=0,47595509; 0,47595509 : 2,49=191,1.

Среднее изъ трехъ анализовъ 222,3—191,3=31.

Вычисленіемъ получается 222,3—191,3=31.

II РЯДЪ опытовъ продѣланъ съ масломъ № 1 и говяжьимъ жиромъ № 7.

1) **Анализъ** 50% подмѣси говяжьяго жира.

a) 3,4135 КНО 30—(7,1 . 0,42)=30—2,982=27,018 к. с.
27,018 . 0,0271=0,7321876; 0,7321876 : 3,4135=214,4.
Тв. кк.: КНО 25—(1,25 . 0,42)=25—0,525=24,475 к. с.
24,475 . 0,0271=0,6632725; 0,6632725 : 3,4135=194,3.

b) 3,4426 КНО 30,1—(7 . 0,42)=30,1—2,94=27,16 к. с.
27,16 . 0,0271=0,736036; 0,736036 : 3,4426=213,8.
Тв. кк.: КНО 25—(0,8 . 0,42)=25—0,326=24,674 к. с.
24,674 . 0,0271=0,6686654; 0,6686654 : 3,4426=194,2.

c) 3,4429 КНО 29,9—(6,7 . 0,42)=29,9—2,814=27,086 к. с.
27,086 . 0,0271=0,7340306; 0,7340306 : 3,4429=213,2.
Тв. кя.: КНО 25—(0,8 . 0,42)=25—0,326=23,674 к. с.
24,674 . 0,0271=0,6686654; 0,6686654 : 3,4429=194,2.

Среднее изъ трехъ анализовъ 213,8—194,2=19,6.

Получается вычисленіемъ $213,8_6—194,2_5=19,6_1$.

2) **Анализъ** 40% подмѣси говяжьяго жира;

a) 2,705 КНО 25—(8 . 0,42)=25—3,36=21,64 к. с.
21,64 . 0,0271=0,58644; 0,58644 : 2,705=216,8.
Тв. кк.: КНО 20—(1,6 . 0,42)=20—0,662=19,338 к. с.
19,338 . 0,0271—0,5240598; 0,5240598 : 2,705=193,7.

b) 2,7588 КНО 25—(7 . 0,42)=25—2,94=22,06 к. с.
22,06 . 0,0271=0,597826; 0,597826 : 2,7588=216,6.
Тв. кк.: КНО 19,7 к. с. 19,7 . 0,0271=0,53387; 0,53387 : 2,7588=193,4.

c) 2,6480 КНО 25—(9 . 0,42)=25—3,78=21,22 к. с.
21,22 . 0,0271=0,575062; 0,575062 : 2,648=217,1.
Тв. кк.: КНО 18,95 к. с.; 18,95 . 0,0271=0,513545; 0,513545 : 2,648=193,9.

Среднее изъ трехъ анализовъ 216,8—193,6=23,2.

Вычисленіемъ получается: $216,8—193,7_4=23,0_6$.

3) **Анализъ** 30% подмѣси говяжьяго жира.

a) 2,7799 КНО 27—(11 . 0,4)=27—4,4=22,6 к. с.
22,6 . 0,027=0,6102; 0,6102 : 2,7799=219,5.
Тв. кк.: КНО 20—(0,25 . 0,4)=20—0,1=19,9 к. с.; 19,9 . 0,027=0,5373;
0,5373 : 2,7799=193,2.

b) 2,8563 КНО 28—(12 . 0,4)=28—4,8=23,2 к. с.
23,2 . 0,027=0,6264; 0,6264 : 2,8563=219,3.
Тв. кк.: КНО 21—(1,35 . 0,4)=21—0,54=20,46 к. с.; 20,46 . 0,027=0,55242;
0,55242 : 2,8563=193,4.

c) 2,9112 КНО 28,5—(12 . 0,4)=28,5—4,8=23,7 к. с.
23,7 . 0,027=0,6399; 0,6399 : 2,9112=219,7.
Тв. кк.: КНО 20,8 к. с.; 20,8 . 0,027=0,5616; 0,5616 : 2,9112=192,9.

Среднее изъ трехъ анализовъ 219,5—193,1=26,4.

Вычисленіемъ получается: $219,5_2—193,2_3=26,2_9$.

4) Анализъ 25% примѣси говяжьяго жира.

a) 2,9223 КНО 28—(10,2 . 0,4)=28—4,08=23,92 к. с.
23,92 . 0,027=0,64584; 0,64584 : 2,9223=221.
Тв кк.: КНО 21—(0,3 . 0,4)=21—0,12=20,88 к. с.
20,88 . 0,027=0,56376; 0,56376 : 2,9223=192.9.

b) 2,9872 КНО 29—(11,4 . 0,4)=29—4,56=24,44 к. с.
24,44 . 0,027=0,65988; 0,65988 : 2,9872=220,9.
Тв. кк.: КНО 21,7 к. с.; 21,7 . 0,027=0,5859; 0,5859 : 2,9872=192,7.

c) 2,9071 КНО 28,5—(11,4 . 0,4)=28,5—4,2=24,3 к. с.
24,3 . 0,027=0,6561; 0,6561 : 2,9071=220,9.
Тв. кк.: КНО 21,25 к. с. 21,25 . 0,027=0,57375; 0,57375 : 2,9071=193,2

Среднее изъ трехъ анализовъ 220,9 – 192,9=28.

Вычисленіемъ получается: $220,9_4—192,9_7=27,9_7$.

5) Анализъ 20% примѣси говяжьяго жира.

a) 2,9088 КНО 30—(15,1 . 0,4)=30—6,04=23,96 к. с.
23,96 . 0,027=0,064692; 0,064692 : 2,9088=222,4.
Тв. кк.: КНО 20,75 к. с.; 20,75 . 0,027=0,56015;
0,56015 : 2,9088=192,5.

b) 2,8083 КНО 30—(17,2 . 0,4)=30—6,88=23,12 к. с.
23,12 . 0,027=0,62424; 0,62424 : 2,8083=222,2.
Тв. кк.: КНО 20,05 к. с.; 20,05 . 0,027=0,54135; 0,54135 : 2,8083=192,7.

c) 2,6574 КНО 30—(20,3 . 0,4)=30—8,12=21,88 к. с.
21,88 . 0,027=0,59076; 0,59076 : 2,6574=222,3.
Тв. кк.: КНО 18,95 к. с. 18,95 . 0,027=0,51065 : 2,6574=192,0.

Среднее изъ трехъ анализовъ 222,3—192,4=29,9.

Вычисленіемъ получается $222,3_3—192,7_2=29,6_3$.

6) Анализъ 15% примѣси говяжьяго жира:

a) 2,4804 КНО 25—(11,1 . 0,4)=25—4,44=20,56 к. с.
20,56 . 0,027=0,55512; 0,55512 : 2,4804=223,8.
Тв. кк.: КНО 17,7 к. с.; 17,7 . 0,027=0,4779; 0,4779 : 2,4804=192,6.

b) 2,4453 КНО 25,1—(12,1 . 0,4)=25,1—4,84=20,26 к. с.
20,26 . 0,027=0,54702; 0,54702 : 2,4453=223,7.
Тв. кк.: КНО 17,5 к. с.; 17,5 . 0,027=0,4698; 0,4698 : 2,4453=192,1.

c) 2,4944 КНО 25—(10,8 . 0,4)=25—4,32=20,68 к. с.
20,68 . 0,027=0,55836; 0,55836 : 2,4944=223,8.
Тв. кк.: КНО 17,8 к. с.; 17,8 . 0,027=0,4806; 0,4806 : 2,4944=192,6.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 223,7—192,4=31,3.

Вычисленіемъ получается: 223,7—192,4=31,3.

7) **Анализъ** 10% подмѣси говяжьяго жира.

a) 2,1177 КНО 25,2—(16,5 . 0,4293)=25,2—7,08345=18,11655 к. с.
18,11655 . 0,02632=0,47682628; 0,47682628 : 2,1177=225,1.
Тв. кк. КНО 15,45—(0,1 . 0,4293)=15,45—0,04293=15,40707 к. с.
15,40707 . 0,02632=0,4055146824; 0,4055146824 : 2,1177=191,4.

b) 2,0908 КНО 24,9—(16,3 . 0,4293)=24,9—6,99759=17,90241 к. с.
17,90241 . 0,02632=0,4711914312; 0,4711914312 : 2,0908=225,3.
Тв. кк.: КНО 15,45—(0,1 . 0,4293)=15,45—0,04293=15,40707 к. с.
15,40707 . 0,02632=0,4055140824; 0,4055140824 : 2,0908=193,94.

c) 2,1522 КНО 25,4—(16,3 . 0,4293)=25,4—6,99759=18,40241 к. с.
18,40241 . 0,02632=0,4843514312; 0,4843514312 : 2,1522=225.
Тв. кк.: КНО 15,7—(0,2 . 0,4293)=15,7—0,08586=15,61414 к. с.;
15,61414 . 0,02632=0,4109641648; 0,4109641648 : 2,1522=190,94.

Среднее изъ трехъ анализовъ: 225,1—192,1=33.

Вычисленіемъ получилось: 225,1—192,2=32,9.

Изъ этихъ таблицъ слѣдуетъ, что K″, P″ и L″, получаемыя непосредственно изъ анализа, почти индентичны съ тѣми K″, P″ и L″, которыя даются вычисленіемъ. Это же обстоятельство свидѣтельствуетъ также, что методъ, которымъ получаются эти величины, вѣренъ.

Такимъ образомъ, первый изъ поставленныхъ нами раньше вопросовъ рѣшается въ благопріятномъ смыслѣ.

Приступимъ къ рѣшенію другаго; то есть какія величины должны быть подставлены въ формулѣ, выражающей примѣсь въ % говяжьяго жира, вмѣсто K, L, K′ и L′.—Единственный путь для рѣшенія этого вопроса—это вывести среднія K и L изъ возможно бо́льшаго числа отдѣльныхъ анализовъ. Въ литературѣ нѣтъ матеріала, которымъ можно было бы воспользоваться, и намъ приходится ограничиться своими анализами. У насъ имѣются основанія думать, что среднія, выведенныя изъ нашихъ анализовъ для K и L, если и рознятся отъ тѣхъ, которыя могли бы быть получены при большемъ числѣ анализовъ, то во всякомъ случаѣ рознятся незначительно. Такъ Koettstorfer, опредѣляя K для коровьяго масла отъ 221,5 до 232,4, среднимъ считаетъ **227**. Изъ нашихъ же анализовъ K для коровьяго масла колеблется между 224,8 и 229,5, а среднее равняется **226,9**.

Такимъ образомъ, если число сдѣланныхъ анализовъ и не захватываетъ всѣхъ могущихъ встрѣтиться колебаній для искомыхъ велечинъ, то среднія, выведенныя изъ этихъ анализовъ, не сильно рознятся отъ дѣйствительныхъ, то есть тѣхъ среднихъ, которыя получились бы при бо́льшемъ числѣ анализовъ. Наконецъ, если бы мы и имѣли среднія, выведенныя изъ массы анализовъ, то подставляя ихъ въ формулу, мы нисколько этимъ не гарантировали бы пригодность ея для всѣхъ возможныхъ случаевъ подмѣсей говяжьяго жира. Не трудно предвидѣть, что, благодаря колебаніямъ K и L въ жирахъ, простая подстановка среднихъ дастъ пригодную и очень точную формулу лишь для тѣхъ случаевъ смѣсей, въ которыхъ жиры, ихъ составляющіе, будутъ имѣть K и L близкія къ выведеннымъ среднимъ; тогда какъ для смѣсей, жиры которыхъ будутъ съ крайними K и L, процентъ, высчитываемый по такой формулѣ, будетъ слишкомъ сильно розниться отъ дѣйствительнаго. Поэтому недостаточно одной подстановки среднихъ величинъ въ выраженную нами алгебраически формулу, а необходимо сдѣлать въ этихъ величинахъ какія покажетъ опытъ измѣненія, памятуя при этомъ тѣ отношенія между K, K′, L′ и L, которыя вытекаютъ изъ сдѣланныхъ анализовъ цѣльныхъ жировъ. Для этого намъ пришлось попробовать опредѣлять процентъ примѣси въ смѣсяхъ жировъ съ наиболѣе крайними K и L и дѣлать подстановки постоянныхъ величинъ, измѣняя послѣднія такимъ образомъ, чтобы процентъ, высчитываемый по формулѣ, въ которую эти величины вставлялись, былъ бы по возможности близокъ къ дѣйствительности. Поступая такъ и комбинируя постоянныя величины въ наиболѣе благопріятномъ для нашей цѣли направленіи, мы вмѣсто алгебраической формулы— $X=\frac{(LK''-KL'')\ 100}{(L-L')K''-(K-K')\ L''}$ получили формулу : $X=\frac{(35{,}5\ K''-226{,}5\ L'')\ 100}{(35{,}5-3)-(226{,}5-200{,}5)\ \ L''}$

$$X=\frac{(35{,}5\ K''-226{,}5\ L'')\ 100}{32{,}5\ K''-26\ L''}$$

Изъ всего сказаннаго слѣдуетъ, что отъ формулы абсолютной точности ждать нельзя; важно лишь, чтобы колебанія, даваемыя при вычисленіи процента примѣси посторонняго жира, были бы незначительны. Возьмемъ для провѣрки выведенной формулы примѣси различныхъ процентовъ жира № 7 къ маслу № 2 и № 1. Я нарочно беру эти два масла, такъ какъ въ нихъ K и L значительно отступаютъ отъ 226,5 и 35,5, подставленныхъ въ формулу, а потому результаты вычисленія процента примѣси къ нимъ говяжьяго жира должны расходиться въ двѣ разныя стороны, то есть при опредѣленіи процента примѣси къ маслу № 2, котораго

K=224,9 и L=34,2, процентъ подмѣси долженъ получиться больше дѣйствительнаго и наоборотъ—примѣсь къ маслу № 1, котораго K=228,02 и L=36,3, на самомъ дѣлѣ будетъ больше, чѣмъ опредѣлится формулой. Слѣдовательно для провѣрки берутся условія неблагопріятныя для формулы и поэтому, если колебанія окажутся незначительными, формулу можно будетъ признать годной для употребленія на практикѣ. Для смѣсей жира N=7 съ масломъ № 2 и 1 у насъ имѣются K″ и L″, добытыя непосредственно анализомъ и полученныя вычисленіемъ. Хотя тѣ и другія, какъ мы видѣли, и мало между собой рознятся, тѣмъ не менѣе для провѣрки собственно пригодности формулы нужно взять тѣ величины K″ и L″ смѣсей, которыя получены вычисленіемъ. Это устранитъ вліяніе на результатъ вычисленій ошибокъ анализа и опытъ провѣрки будетъ чище, такъ какъ результатъ вычисленій будетъ зависить лишь исключительно отъ условій, содержащихся въ самой формулѣ, то есть отъ тѣхъ колебаній K и L жировъ, вліяніе которыхъ на результатъ вычисленій устранить нельзя. Потомъ подставимъ въ формулу величины для K″ и L″ смѣсей, добытыя непосредственно анализомъ, и посмотримъ результатъ вычисленій въ томъ случаѣ, когда съ колебаніями, зависящими отъ самой формулы, суммируются колебанія, зависящія отъ неизбѣжныхъ ошибокъ анализа. Въ послѣднемъ случаѣ опытъ опредѣленія процента подмѣси будетъ поставленъ въ такія именно условія, какія предвидятся на практикѣ, если будемъ примѣнять въ ней предлагаемые методъ и формулу.

Опредѣленіе % подмѣси; K″ и L″ получены вычисленіемъ.

% подмѣси.	Смѣсь жира № 7 съ мас. № 2-й.	Смѣсь жира № 7 съ мас. № 1-й.	Колебанія.
10%	$X=\frac{(35,5 . 222,3-226,5 . 31)\ 100}{32,5 . 222,3-26 . 31}=13,5\%$	$X=\frac{(35,5 . 225,1-226,5 . 32,9)\ 100}{32,5 . 225,1-26 . 32,9}=8,3\%$	5,2 +3,5 −1,7
15%	$X=\frac{(35,5 . 221,1-226,5 . 29,5)\ 100}{35,5 . 221,1-26 . 29,5}=17,5\%$	$X=\frac{(35,5 . 223,7-226,5 . 31,3)\ 100}{32,5 . 223,7-26 . 31,3}=15,5\%$	2 +2,5 +0,5
20%	$X=\frac{(35,5 , 219,8-226,5 . 27,9)\ 100}{32,5 . 219,8-26 . 27,9}=22,9\%$	$X=\frac{(35,5 . 222,3-226,5 . 29,6)\ 100}{32,5 . 222,3-26 . 29,6}=18,3\%$	3,8 +2,1 −1,7
25%	$X=\frac{(35,5 . 218,6-226,5 . 26,4)\ 100}{32,5 . 218,6-226 . 26,4}=27,7\%$	$X=\frac{(35,3 . 220,9-226,5 . 27,9)\ 100}{32,5 . 220,9-26 . 27,9}=23,5\%$	3,8 +2,3 −1,5
30%	$X=\frac{(35,5 . 217,3-226,5 . 24,8)\ 100}{32,5 . 217,3-26 . 24,8}=32,6\%$	$X=\frac{(35,5 . 219,5-226,5 . 26,2)\ 100}{32,5 . 219,5-26 . 26,2}=28,7\%$	3,9 +2,6 −1,3
40%	$X=\frac{(35,5 . 214,8-226,5 . 21,7)\ 100}{32,5 . 214,8-26 . 21,7}=42,3\%$	$X=\frac{(35,5 . 216,8-226,5 . 23)\ 100}{32,5 . 216,8-26 . 23}=38,5\%$	3,8 +2,3 1,5
50%	$X=\frac{(35,5 . 212,3-226,5 . 18,6)\ 100}{32,5 . 212,3-26 . 18,6}=51,8\%$	$X=\frac{(35,5 . 213,8-226,5 . 19,6)\ 100}{32,5 . 213,8-26 . 19,6}=48,9\%$	2,9 +1,8 −1,1

Вычисленіе % подмѣси; K″ и L″ получены анализомъ.

% подмѣси.	Подмѣсь жира № 7 къ мас. № 2.	Подмѣсь жира № 7 къ мас. № 1.	Колебанія.
10%	$X=\frac{35,5 . 222,3-226,5 . 31)\ 100}{32,5 . 222,3-26 . 31}=13,5\%$	$X=\frac{(35,5 . 225,1-226,5 . 33)\ 100}{32,5 . 225,1-26 . 33}=7,9\%$	5,6 +7,5 −2,1
15%	$X=\frac{(35,5 . 221,1-226,5 . 29,5)\ 100}{32,5 . 221,1-26 . 29,5}=17,5\%$	$X=\frac{(35,5 . 223,7-226,5 . 31,3)\ 100}{32,5 . 223,7-26 . 31,3}=15,5\%$	2 +2,5 +0,5
20%	$X=\frac{(35,5 . 219,8-226,5 . 28)\ 100}{32,5 . 219,8-26 . 28}=22,6\%$	$X=\frac{(35,5 . 222,3-226,5 . 29,9)\ 100}{32,5 . 222,3-26 . 29,9}=17,3\%$	5,3 +2,6 −2,7
25%	$X=\frac{(35,5 . 218,6-226,5 . 26,5)\ 100}{32,5 . 218,6-26 . 26,5}=27,4\%$	$X=\frac{(35,5 . 220,9-226,5 . 28)\ 100}{32,5 . 220,9-26 . 28}=23,2\%$	4,4 +2,6 −1,8
30%	$X=\frac{(35,5 . 217,4-226,5 . 24,9)\ 100}{32,5 . 217,4-26 . 24,9}=31,1\%$	$X=\frac{(35,5 . 219,5-226,5 . 56,4)\ 100}{32,5 . 219,5-26 . 26,4}=28,1\%$	3 +1,1 −1,9
40%	$X=\frac{(35,5 . 214,7-226,5 . 21,7)\ 100}{32,5 . 214,7-26 . 21,7}=42,2\%$	$X=\frac{(35,5 . 216,8-226,5 . 23,2)\ 100}{32,5 . 216,8-26 . 23,2}=37,8\%$	4,4 +2,2 −2,2
50%	$X=\frac{(35,5 . 212,3-226,5 . 18,7)\ 100}{32,5 . 212,3-26 . 18,7}=51,6\%$	$X=\frac{(35,5 . 213,8-226,5 . 19,6)\ 100}{32,5 . 213,8-26 . 19,6}=48,9\%$	2,7 +1,6 −1,1

Изъ этихъ таблицъ видно, что:

1) Вообще колебанія получаемые при опредѣленіи % подмѣси незначительны.

2) Колебанія, даваемыя форлулой при опредѣленіи по ней % подмѣси посторонняго жира, смотря по проценту подмѣси, различны; самое большое колебаніе (на 5,2) получается при вычисленіи 10 процентной подмѣси говяжьяго жира.

3) Самое бóльшее удаленіе высчитываемаго процента отъ дѣйствительности доходитъ до 3,5 (въ 10% смѣси).

и 4) Вліяніе ошибокъ анализа на опредѣленіе % формулой тоже незначительно; самая бóльшая разница въ опредѣленіи % по K″ и L″ высчитаннымъ и опредѣленнымъ анализомъ доходитъ до 1,4 (въ 30 процентной подмѣси жира къ маслу № 2).

Такимъ образомъ, коровье масло, подлежащее испытанію на предметъ опредѣленія въ немъ примѣси посторонняго жира, анализируется по предлагаемому методу и опредѣляются въ немъ K, P и L; подставивъ K и L въ формулу вычисляется X, который и выражаетъ подмѣсь жира въ процентахъ.

Если будемъ анализировать цѣльное масло, то получимъ X равнымъ нулю,—это тогда лишь, когда K и L анализируемаго масла близки къ 226,5 и 35,5, составляющимъ постоянныя величины формулы; въ большинствѣ же случаевъ результатомъ подстановки K и L цѣльнаго масла въ формулу могутъ быть два исхода. Если изслѣдуемый жиръ коровьяго масла имѣетъ K и L выше средняго, то числитель формулы получится отрицательный, напримѣръ: масло, K котораго=229,5, а L=39,3, тогда $X=\frac{(35,5 . 229,5-226,5 . 39,3)\ 100}{32,5 . 229,5-26 . 39,3}=\frac{(8147,25-8901,45)\ 100}{6439,95}=\frac{-75420}{6439,95}$; отсюда X=—10,1. Такой результатъ вычисленія безспорно указываетъ на цѣльность коровьяго жира. Спрашивается, однако, какъ истолковать это математическое выраженіе, какой смыслъ придать результату—10,1, полученному по формулѣ? Смыслъ этого результата для нашей формулы не совсѣмъ благопріятный;—10,1, полученное вычисленіемъ, значитъ: къ маслу № 2 можно прибавить еще 10% говяжьяго жира № 7 и пользующіеся нашей формулой не узнаютъ примѣси. Да,—это такъ. На самомъ дѣлѣ въ 10 процентной подмѣсти говяжьяго жира № 7 къ маслу № 2 K″=226,52, а L″=35,66. Если подставить эти величины въ нашу формулу, то получимъ $X=\frac{(35,5 . 226,52-226,5 . 35,66)\ 100}{32,5 . 226,52-26 . 35,66}=0$; то есть 0 примѣси мы, пользующіеся своей формулой, получимъ лишь тогда, когда къ маслу уже прибавлено 10% говяжьяго жира.

Не есть ли это прямое указаніе фальсификаторамъ, какъ должно поступать, чтобы обмануть эксперта? Формула въ этомъ случаѣ прямо указываетъ, какое количество говяжьяго жира можно прибавить къ маслу, чтобы фальсификація не могла быть открыта. Становясь на практическую почву, мы можемъ быть увѣренными, что фальсификатору, нѣтъ разсчета пользоваться такими указаніями. Масло, взятое для послѣдняго примѣра—сливочное масло, лучшаго достоинства; для прибавки къ нему жира потребуется его растопить и тѣмъ самымъ понизить цѣнность продукта, тогда какъ количество продукта не увеличится на столько, чтобы съ барышемъ окупить стоимость фальсификаціи. Увеличеніе процента подмѣси уже будетъ обнаружено формулой, хотя процентъ подмѣси опредѣлится на 10% меньше дѣйствительности. Мнѣ не встрѣтилось масло съ бо́льшими K и L; очень вѣроятно, что и бо́льшая подмѣсь къ такимъ масламъ посторонняго жира могла бы быть не узнана; но я повторяю, что такія масла—съ высокими K и L—выгоднѣе продать цѣльными, чѣмъ дѣлать изъ нихъ смѣси, такъ какъ такія масла принадлежатъ къ сливочнымъ лучшаго достоинства масламъ, теряющимъ свою цѣнность, когда ихъ растапливаютъ, тогда какъ процентъ жира, который можно было бы къ нимъ прибавить, не рискуя обнаружить фальсификацію, все таки настолько малъ—не больше 10%—что фальсификація не можетъ представить выгодъ.

Другой исходъ подстановки K и L цѣльнаго масла въ нашу формулу можетъ быть, когда K и L изслѣдуемаго масла слишкомъ низки. Тогда X будетъ равняться какой нибудь конечной положительной величинѣ, указывающей на существованіе подмѣси, тогда какъ на самомъ дѣлѣ мы анализируемъ цѣльное масло. Возьмемъ, напримѣръ, масло (см. таблицу отдѣльныхъ анализовъ), котораго $K=224,8$, а $L=33,4$, тогда $X=\frac{(35,5 \cdot 224,8-226.5 \cdot 33,4)\ 100}{32,5 \cdot 224.8-26 \cdot 33,4}=6,4$. Формула въ этомъ случаѣ введетъ насъ въ заблужденіе, потому что на самомъ дѣлѣ мы имѣемъ цѣльное масло. Какъ быть, если формула не можетъ обнимать крайніе предѣлы возможныхъ колебаній K и L? Такой случай возможенъ и пріобрѣтаетъ практическій интересъ потому, что именно такое масло и можетъ быть поводомъ для поднятія вопроса о его чистотѣ.

Если взглянемъ на таблицу отдѣльныхъ анализовъ, то замѣтимъ, что q—геометрическое отношеніе K къ L коровьяго масла—держится около 6 и самое большее q принадлежитъ масламъ съ

низкими K и L и что maximum для q коровьяго масла не повышается больше 6,733. Теперь взглянемъ на таблицу, составленную изъ анализируемыхъ нами смѣсей жира № 7 съ маслами № 2 и № 1, изъ которой видно, какъ q увеличивается по мѣрѣ прибавленія къ маслу жира.

% подмѣси.	Подмѣсь жира къ м. № 2.	Подмѣсь жира къ м. № 1.
Чистое масло.	q=6,577	q=6,08
10%	q=7,17	q=6,84
15%	q=7,49	q=7,11
20%	q=7,8	q=7,43
25%	q=8,2	q=7,89
30%	q=8,7	q=8,34
40%	q=9,8	q=9,40
50%	q=11,4	q=10,9

Самое меньшее q въ подмѣсяхъ=6,84 (въ 10 процентной подмѣси жира къ маслу № 1).

Если въ чистомъ маслѣ maximum q=6,73, а minimum въ смѣсяхъ=6,84, то 6,75 можно положить предѣломъ, до котораго возвышается q чистаго масла и разъ q анализируемаго масла переходитъ этотъ предѣлъ, то съ большей вѣроятностью слѣдуетъ допустить подмѣсь посторонняго жира, размѣръ которой и покажетъ формула. Для большинства случаевъ это и будетъ такъ. Если же мы допустимъ, что взято масло съ высокими K и L, тогда примѣсь извѣстнаго процента говяжьяго жира дастъ q меньше устанавливаемаго нами предѣла. Возьмемъ опять масло, котораго K=229,5 и L=39,3. Въ 10 процентной подмѣси жира къ такому маслу q=6,35. Но мы уже сказали и объяснили причины, почему недопускаемъ на практикѣ возможности подмѣси къ масламъ съ высокими K и L небольшаго процента жира. Остановимся поэтому на 6,75 какъ на предѣлѣ, до котораго можетъ возвыситься q жира коровьяго масла. Подмѣсь жира больше 15% къ маслу съ высокими K и L дастъ q больше указаннаго предѣла; уже 15 процентная подмѣсь жира № 7 къ маслу съ K равнымъ 229,5 дастъ q=7,6.

Формулируемъ теперь окончательно способъ пользованія данными анализа. Сдѣлавъ по изложенному методу опредѣленіе K и L въ испытуемомъ жирѣ, вычисляемъ по формулѣ X. Если X равно нулю или отрицательной величинѣ, то изслѣдуемое масло признаемъ цѣльнымъ; если же X равно положительной величинѣ, то опредѣляемъ q, которое для цѣльнаго масла не должно быть больше 6,75.

Спрашивается теперь, какія выгоды представляетъ нашъ методъ по своимъ результатамъ. Во первыхъ, опредѣленіе подмѣси по этому методу для большинства встрѣчающихся въ практикѣ случаевъ производится сравнительно точно, съ колебаніемъ до 3.5 въ ту или другую сторону и въ самомъ неблагопріятномъ случаѣ опредѣленіе процента подмѣси можетъ уклониться отъ дѣйствительности до 10. По имѣющимся въ нашихъ анализахъ образцамъ масло бо́льшей ошибки допустить трудно. Если допустимъ существованіе маслъ такого свойства, которыя сдѣлаютъ возможнымъ ошибку на 15 процентовъ, то всетаки предлагаемый методъ окажется точнѣе существующихъ, которые въ подобномъ случаѣ сдѣлаютъ еще бо́льшую ошибку. Во вторыхъ, пользуясь нашимъ методомъ, натуральное масло не можетъ быть принято за поддѣльное. Скорѣе возможно допустить обратную ошибку: 10 процентная подмѣсь можетъ быть принята за цѣльное масло; но такая случайность чисто теоретическая, не имѣющая на практикѣ значенія. Если и допустить значеніе такой случайности на практикѣ, то всетаки ошибка не зайдетъ дальше 10%, тогда какъ другіе методы рискуютъ не открыть гораздо бо́льшую примѣсь посторонняго жира.

Что же касается самаго производства анализа, то предлагаемый методъ имѣетъ за себя слѣдующее:

1) Всѣ опредѣленія дѣлаются титрованіемъ.

2) Вся операція изслѣдованія производится на одной и той же порціи масла.

3) Всѣ величины, получаемыя при этомъ, отличаются постоянствомъ, что указываетъ на вѣрность метода,

и 4) Всѣ операціи анализа не сложны, не требуютъ много времени, что даетъ возможность вести анализъ одновременно въ 3—4 порціяхъ и этимъ самымъ имѣть въ рукахъ контроль возможныхъ во всякомъ анализѣ ошибокъ.

III.

Матеріаломъ для фальсификаціи служатъ не только животные жиры, но и растительныя масла. Прибавка растительнаго масла дѣлается съ тою цѣлью, чтобы понизить точку плавленія жировой смѣси и тѣмъ самымъ сдѣлать ее по физическимъ свойствамъ болѣе похожій на коровье масло. На заводѣ искусственнаго масла Марикса употребляется съ этой цѣлью подсолнечное масло. Такъ

какъ растительныя масла содержать сравнительно большій процентъ олеиновой кислоты, а многіе изъ нихъ—и другія кислоты этого ряда, то весьма послѣдовательной дѣлается мысль, не найдется ли въ опредѣленіи олеиновой и ей подобныхъ кислотъ удобнаго исходнаго пункта для открытія фальсификаціи. Для опредѣленія олеиновой кислоты, я остановился на способѣ Hübl'я, на способѣ опредѣленія такъ называемаго іоднаго числа. Собственно способъ этотъ имѣетъ въ въ виду опредѣленіе не одной олеиновой кислоты, а всѣхъ кислотъ ряда $C^n H^{2n-2} O^2$. Въ коровьемъ маслѣ и животныхъ жирахъ одна лишь олеиновая кислота, тогда какъ въ растительныхъ жирахъ, кромѣ олеиновой, могутъ быть и другія кислоты этого ряда; поэтому іоднымъ числомъ только въ коровьемъ маслѣ и животныхъ жирахъ можно опредѣлить процентъ содержанія олеиновой кислоты, тогда какъ для растительныхъ маслъ іодное число опредѣлитъ лишь бо́льшее или меньшее содержаніе всѣхъ вообще непредѣльныхъ кислотъ. Впрочемъ, для насъ послѣднее не имѣетъ значенія; важно лишь то, что іодное число въ растительныхъ маслахъ значительно больше, чѣмъ въ маслѣ и салѣ. Разница іодныхъ чиселъ, судя по имѣющимся изслѣдованіямъ, настолько значительна что должна сказаться увеличеніемъ іоднаго числа жировой смѣси, если къ ней будетъ прибавлено растительное масло.

Насъ интересуетъ собственно подсолнечное масло, какъ употребляющееся при фальсификаціи масла; но указаній въ литературѣ на опредѣленіе въ немъ іоднаго числа я не нашелъ. Іодное число коровьяго масла по Hübl'ю 31, а по Moor'у оно доходитъ до 38; въ салѣ іодное число по Hübl'ю 40. Нами сдѣлано опредѣленіе іоднаго числа въ маслѣ, салѣ и въ подсолнечномъ маслѣ. Прежде чѣмъ приводить результатъ этихъ изслѣдованій, скажемъ о самомъ способѣ. Самъ я пользовался указаніями Вахтеля, откуда и заимствуюсь при изложеніи этого способа.

Способъ опредѣленія іоднаго числа основанъ на томъ, что спиртовой растворъ іода реагируетъ, въ присутствіи хлорной ртути, съ непредѣльными кислотами и ихъ глицеридами уже при обыкновенной температурѣ.

Для производства анализа по этому способу требуются: 1) спиртовой іодно-ртутный растворъ; 2) растворъ сѣрноватисто-натріевой соли; 3) растворъ іодистаго калія; 4) хлороформъ и 5) крахмальный клейстеръ. Іодно-ртутный растворъ приготовляется слѣдующимъ образомъ. Растворяютъ 25 грм. іода въ $1/2$ литрѣ 95^0 спирта, свободнаго отъ сивушнаго масла; 30 грм. хлорной ртути растворяютъ

отдѣльно тоже въ $^1/_2$ литрѣ такого же спирта и, если нужно, процѣживаютъ; затѣмъ оба раствора смѣшиваютъ. Титръ этой жидкости вначалѣ быстро мѣняется, а потому она можетъ быть употребляема лишь черезъ 6—12 часовъ. Мы давали ей отстаиваться сутки. Для полученія постоянныхъ результатовъ очень важно, чтобы на каждные два атома іода растворъ содержалъ 1 частицу хлорной ртути. По личному опыту обращаемъ особенное вниманіе на это обстоятельство. Титръ раствора устанавливается по раствору сѣрноватистонатріевой соли и передъ каждымъ рядомъ опытовъ необходимо его провѣрить. Растворъ сѣрноватисто-натріевой соли—около 24 грм. на литръ—устанавливается по іоду по общепринятымъ правиламъ іодо-метрическаго анализа. Для раствора іодистаго калія берутъ 1 ч. соли на 10 ч. воды. Хлороформъ, употребляемый для растворенія жировъ, долженъ быть испытанъ слѣдующимъ образомъ. Къ 10 к. с. хлороформа прибавляютъ 10 к. с. іодно-ртутнаго раствора. Потомъ черезъ 2 часа опредѣляютъ титрованіемъ количество іода какъ въ этой смѣси, такъ и въ 10 к. с. ртутно-іоднаго раствора. Хлороформъ пригоденъ для анализа, если получаются одинаковые результаты. Крахмальный клейстеръ долженъ быть свѣжеприготовленный, однопроцентный.

Для опредѣленія іоднаго числа изслѣдуемый жиръ (0,2—0,4 растительнаго масла и 0,8—1 коровьяго масла или сала) растворяютъ въ 10—15 к. с. хлороформа и приливаютъ іодно-ртутный растворъ. По прибавленіи первыхъ порцій іоднаго раствора, желтый хлороформный растворъ жира принимаетъ вначалѣ бурый цвѣтъ, но сейчасъ же быстро обезцвѣчивается и дѣлается совершенно бѣлымъ. По мѣрѣ прибавленія раствора іода обезцвѣчиваніе замедляется. Для конца реакціи нужно прибавить столько іоднаго раствора, чтобы растворъ жира по истеченіи 2 часовъ имѣлъ сильное бурое окрашиваніе. Понятно, операція эта должна производиться въ плотно закупориваемой стклянкѣ. Если бы при этомъ появилась муть, то должно прибавить хлороформу. По истеченіи указаннаго срока, если жидкость не обезцвѣтилась, прибавляютъ 10—15 к. с. раствора іодистаго калія, взбалтываютъ, прибавляютъ 100 к. с. воды и приливаютъ, часто взбалтывая, растворъ сѣрноватисто-кислаго натра до тѣхъ поръ, пока водный и хлороформный слои будутъ только слабо окрашены. Тогда, прибавивъ немного клейстеру, заканчиваютъ титрованіе. Если при титрованіи растворомъ сѣрноватисто-натріевой соли получится осадокъ (іодистая ртуть), маскирующій конецъ титрованія, то нужно прибавить еще нѣсколько

кубическихъ сантиметровъ раствора іодистаго калія. Во всякомъ случаѣ лучше брать приблизительно такія количества жира, чтобы производить аннлизъ съ однимъ и тѣмъ же количествомъ іодистаго калія. Поглощенное количество іода, перечисленное на 100 грм. жира, и представляетъ то, что называютъ іоднымъ числомъ.

Приводимъ таблицы, показывающія результаты, полученные нами при опредѣленіи іоднаго числа по изложенному способу въ коровьемъ маслѣ, говяжьемъ жирѣ и подсолнечномъ маслѣ.

Опредѣленіе іоднаго числа въ коровьемъ маслѣ.

Титры: Въ I к. с. ртутно-іоднаго раствора 0,02012 грм. іода.
I к. с. раствора $Na^2S^2O^3$=0,5925 к. с. ртутно-іоднаго раствора.

1) 1,0507 жира. Іоднаго раствора 23—(3,2 . 0,5925)=23—1,896=21,104 к. с.
21,104 . 0,02012=0,42461248; 0,42461248 : 1,0507=0,4041 гр. іода.

2) 0,956 Іодн. р. 20,5—(2,2 . 0,5925)=20,5—1,3055=19,1965 к с.
19,1965 . 0,02012=0,386233581; 0,386233581 : 0,956=0,4040.

3) 1,0716 Іодн. р.: 25=(5,4 . 0,5925)=25—3,1995=21,8005 к. с.
21,8005 . 0,02012=0,43862606; 0,43862606 : 1,0716=0,4093.

4) 1,1182 Іодн. р.: 23,5—(1,95 . 0,5925)=23,5—1,55375=22,344625 к. с.
22,344625 . 0,02012=0,449573855; 0,449573855 : 1,1182=0,4020.

5) 1,3356 Іодн. р.: 30—(5,5 . 0,5925)=30—3,25875=26,74125 к. с.
26,74125 . 0,02012=0,53803395; 0,53803395 : 1,3356=0,4028.

6) 1,1424 Іодн. р.: 25,4=(5 . 0,5925)=25,4—2,9625=22,4375 к. с.
22,4375 . 0,02012=0,4514425; 0,4514425 : 1,1424=0,3952.

Среднее на 1 гр. жира=2,4174 : 6=0,4029; на 100 гр. 40,29.

Опредѣленіе іоднаго числа въ говяжьемъ жирѣ.

Титры: Въ I к. с. ртутно-іодн. раствора 0,0194 гр. іода.
I к. с. раствора $Na^2S^2O^3$=0,6177 к. с. ртутно-іодн. раствора.

1) 1,1105 жира. Іодн. р.: 24,7—(1,5 . 0,6177)=24,7—0,92655=23,7734 к. с.
23,7734 . 0,0194=0,46120396; 0,46120396 : 1,1105=0,415.

2) 1,0477 Іодн. р.: 24—(4 . 0,6177)=24=2,4708=23,5292 к. с.
23,5292 . 0,0194=0,45646648; 0,45646648: 1,0477=0,435.

3) 0,9924 Іодн. р.: 21,2—(1,9 . 0,6177)=21,2—1,17363=19,82637 к. с.
19,82637 . 0,0194=0,38463022; 0,38463022 : 0,9924=0,397.

4) 1,307 Іодн. р.: 26—(0,9 . 0,6177)=26—0,559=25,4441 к. с.
25,441 . 0,0194=0,49361554; 0,49361554 : 1,307=0,377.

Среднее на I гр. жира=1,624 : 4=0,403; на 100 гр.—40,3.

Опредѣленіе іоднаго числа въ подсолнечномъ маслѣ.

Титры: Въ I к. с. ртутно-іодн. раствора 0,01506 гр. іода.
I к. с. раствора $Na^2S^2O^3$=0,7751 куб. сант. ртутно-іоднаго раствора.

1) 0,2691 Іодн. р.: 25,5—(2,35 . 0,7751)=25,5—1,821485=23,678515 к. с.
23,678515 . 0,1506=0,3565984359; 0,3565984359 : 0,2691=1,326.

2) 0,2524 Іодн. р.: 25,2—(3,35 . 0,7751)=25,2—2,596585=22,603415 к. с.
22,603415 . 0,01506=0,3464074299; 0,3464074299: 0,2524=1,372.

3) 0,2572 Іодн. р.: 26—(3,35 . 0,7751)=26—2,596585=23,403415 к. с.
23,403415 . 0,01506=0,3524554299; 0,3524554299 : 0,2572=1,370.

4) 0,2743 Іодн. р.: 26—(2,35 . 0,7757)=26—1,821485=24,178517 к. с.
24,178517 . 0,01506=0,36412846602; 0,36412846602 : 0,2743=1,327.
Среднее=5,395 : 4=1,3487; на 100 гр.—134,87.

Изъ таблицъ этихъ слѣдуетъ, что іодное число въ коровьемъ маслѣ и въ говяжьемъ жирѣ равняется 40. Іодное число для сала, опредѣленное нами, вполнѣ совпадаетъ съ указаніемъ Hübl'я, а іодное число коровьяго масла получилось почти такое же, какъ въ анализѣ Mooge. Имѣемъ основаніе думать, что наше опредѣленіе іоднаго числа въ коровьемъ маслѣ вѣрно, такъ какъ мы получили тотъ же результатъ при опредѣленіи іоднаго числа и въ выдѣленныхъ изъ коровьяго масла твердыхъ кислотахъ, что видно изъ приводимыхъ выше таблицъ. Іодное число въ подсолнечномъ маслѣ равно почти 135.

Такъ какъ іодное число коровьяго масла и говяжьяго жира равны, то увеличеніе іоднаго числа въ жировой смѣси будетъ указывать на прибавку растительнаго масла. Если теперь мы знаемъ, какое растительное масло взято для фальсификаціи, и знаемъ іодное число этого масла, то легко высчитать % подмѣси его къ жировой смѣси по формулѣ $X=\frac{(n-40)\ 100}{135-40}$, въ которой n—опредѣленное анализомъ іодное число жировой смѣси.

IV.

Имѣя въ рукахъ вышеизложенный методъ опредѣленія примѣси къ маслу постороннихъ жировъ и методъ опредѣленія іоднаго числа, мы приступили къ изслѣдованію искусственныхъ маслъ. Въ продажѣ имѣются два сорта этого масла: русское искусственное масло и чухонское искусственное масло. Мы изслѣдовали оба

масла; ходъ и результаты этихъ изслѣдованій приводимъ въ нижеслѣдующихъ таблицахъ, на ряду съ которыми приложены и вычисленія, сдѣланныя по вышевыведеннымъ формуламъ.

I. Русское искусственное масло.

а) Опредѣленіе % примѣси посторонняго жира.

1) 3,0978 КНО 24,9—(16,35 . 0,3486)=24,9—5,69961=19,21139 к. с.
19,21139 . 0,03274=0,6290809186; 0,6290809186 : 3,0978=203.0.
Тв. кк.: КНО 18,7—(0,5 . 0,3486)=18,7—0,1743=18,5257 к. с.
18,5257 . 0,03274=0,606631418; 0,606631418 : 3,0978=195,8.

2) 3,0528 КНО 25—(17,35 . 0,3486)=25—6,04821=18,95179 к. с.
18,95179 . 0,03274=0,6204816046; 0,6204816046 : 3,0528=203,2.
Тв. кк.: КНО 18,4—(0,4 . 0,3486)=18,4—0,13844=18,26156 к. с.
18,26156 . 0,03274=0,5978834744; 0,5978834744 : 3,0528=195,8.

3) 3,1089 КНО 24,9—(16,35 . 0,3486)=24,9—5,69961=19,21139 к. с.
19,21139 . 0,03274=0,629089186; 0,629089186 : 3,1089=202,3.
Тв. кк.: КНО 18,7—(0,5 . 0,3486)=18,7—0,1743=18,5257 к. с.
18,5257 . 0,03274=0,606631418; 0,606631418 : 3,1089=195,1.

Среднее: 202,8—195,5=7,3.

Вычисленіе % подмѣси: $X=\frac{(35,5 . 202,8-226,5 . 7,3)\ 100}{32,5 . 202,8-26 . 7,3}=$

$X=\frac{554595}{6401,2}=$ 86,6%.

Положимъ 85% постороннихъ жировъ; но въ этомъ числѣ и подсолнечное масло; для опредѣленія процента подмѣси говяжьяго жира нужно изъ этого числа 85 вычесть % подсолнечнаго масла, къ опредѣленію котораго и приступимъ.

б) Опредѣленіе % примѣси подсолнечнаго масла.

Титры: Въ I к. с. іодн. р.: 0,01506 грм. іода.
I к. с. раствора $Na^2S^2O^3$=0,7751 к. с. іодн. раствора.

1) 0,4119 Іодн. р.: 25,1—(12,95 . 0,7751)=25,1—10,037545=15,062455 к. с.
15,062455 . 0,01506=0,2268405723; 0,2268405723 : 0,4119=0,5507.

2) 0,4123 Іодн. р.: 25,1—(12,95 . 0,7751)=25,1—10,037545=15,062455 к. с.
15,062455 . 0,01506=0,2268405723; 0,2268405723 : 0,4123=0.5501.

3) 0,4253 Іодн. р.: 25,1—(12,4 . 0,7751)=25,1—9,61124=15,48876 к. с.
15,48876 . 0,01506=0,2332607256; 0,2332607256:0,4233=0,5482.

4) 0,378 Іодн. р.: 25—(14,5 . 0,7751)=25—11,23895=13,76105 к. с.
13,76105 . 0,05106=0,207241413; 0,207241413 : 0,378=0,5482.

Среднее: 2,1972 : 4=0,54938; на 100 гр.—54.93 (іодное число).

% подмѣси подсолнечнаго масла—$X=\frac{(55-40)\ 100}{135-40}=16.2\%$.

% подмѣси собственно говяжьяго жира=86,6—16,2=70,4,%; будемъ считать ровно 70%.

II. Чухонское искусственное масло.

а) *Опредѣленіе % примѣси постороннихъ жировъ.*

1) 3,0282 КНО 30.4—(15.2 . 0,4271)=30,4—6,49192=23,90808 к. с.
23.90808 . 0.02604=0,6225664032; 0,6225664032 : 30282=205,5.
Тв. кк.: КНО 22,75—(0.5 . 0.4271)=22,75—0,21355=22,53645 к. с.;
22.53645 . 0.02604=0,586849158; 0,586849158 : 3.0282=193.8.

2) 3,122 КНО 30.7—(14.2 . 0,4271)=30.7—6,06482=24,63518 к. с.
24.63518 . 0.02604=0,6415000872; 0,6415000872 : 3,122=205.4.
Тв. кк.: КНО 23,2—(0.1 . 0,4271)=23,2—0,04271=23.15729 к. с.
23.15729 . 0,02604=0,6030158316; 0.6030158316 : 3,122=193.1.

3) 3,1684 КНО 30.1—(12,2 . 0.4271)=30,1—5,21062=24,88938 к. с.
24,88938 . 0,02604=0,6481184552; 0.6481184552 : 3,1684=204,5.
Тв. кк.: КНО 23.6—(0,1 . 0,4271)=23,6—0,04271=24,55729 к. с.;
23.55729 . 0,02604=0,6134318316; 0.6134318316 : 3.1684=193.5.

Среднее: 205,1—193,4=11,7.

Вычисленіе % подмѣси: $X=\frac{(35,5\ .\ 205,1-226.5\ .\ 11,7)\ 100}{32,5\ .\ 205,1-26\ .\ 11,7.}$

$X=\frac{463100}{6429,55}=72\%$

б) *Опредѣленіе % примѣси подсолнечнаго масла.*

Титры: Въ I к. с. ртутно-іоднаго раствора 0,0128 гр. іода.
I к. с. раствора $Na^2S^2O^3$=0,90588 к. с. рт. іодн. раствора

1) 1,0364 іодн. р.: 40,9—(1,4 . 0,90588)=40,9—1,268232=39,631768 к. с.
39,631768 . 0,0128=0,5072866304; 0,5072866304 : 1,0364=0,4894.

2) 1,0646 іодн. р.: 41—(0,5 . 0,90588)=41—0,543562=40,456438 к. с.
40,456438 . 0,0128=0,5178424064; 0,5178424064 : 1,0646=0,4864.

3) 1,0543 іодн. р.: 41—(0,8 . 0,90588)=41—6,724704=40,275296 к. с.
40,275296 . 0,0128=0,5155237888; 0,5155237888 : 1,0543=0,4889.

4) 0,486 іодн. р.: 25—(6,4 . 0,90588)=25—5,797632=19,202368 к. с.
19,202368 . 0,0128=0,2457903104; 0,2457903104 : 0,486=0,5055.

5) 0,5 іодн. р.: 25—(6,4 . 0,90588)=25—5,797632=19,202368 к. с.
19,202368 . 0,0128=0,2457903; 0,2457903 : 0,5=0,4915.

Среднее на 1 гр.: 2,4617 : 5=0,4923; на 100 гр.: 49,23 (іодн. число).

$$\% \text{ подмѣси подсолнечнаго масла} — X=\frac{(49,23-40)\ 100}{135-40}=9,71\%$$

% подмѣси собственно говяжьяго жира: 70,4—9,7=**60,7%**.

ВЫВОДЫ.

1) Колебанія въ содержаніи составныхъ частей цѣльныхъ жировъ не позволяютъ установить общую формулу, которая давала бы во всѣхъ случаяхъ абсолютно точныя указанія на размѣръ подмѣси постороннихъ жировъ къ жиру коровьяго масла.

2) Методы и ихъ формулы, построенные на опредѣленіи одной какой либо составной части жира, въ своихъ указаніяхъ слишкомъ удаляются отъ дѣйствительности, почему и не удовлетворяютъ требованіямъ практики.

3) Наилучшіе результаты долженъ дать тотъ способъ вычисленія примѣси, который имѣетъ въ виду не сравненіе содержанія той или другой составной части въ маслѣ и подмѣшиваемомъ жирѣ, а—сравненіе отношеній, въ которыхъ содержатся между собою извѣстныя составныя части цѣльныхъ продуктовъ, идущихъ на образованіе смѣси.

4) Предлагаемый нами методъ—единственный, позволяющій дѣлать сравненіе этихъ отношеній, такъ какъ—при всей своей простотѣ анализа—онъ даетъ для этого достаточно данныхъ.

5) Если дальнѣйшія изслѣдованія покажутъ необходимымъ измѣненіе величинъ, выводимыхъ изъ нашихъ анализовъ, а также принятыхъ для формулы, если даже способъ пользованія данными предлагаемаго анализа выразится болѣе удобной формулой, то все таки за методомъ останется преимущество самаго простаго и наиболѣе полнаго способа количественнаго опредѣленія главныхъ составныхъ частей жира.

6) Опредѣленіе іоднаго числа во многихъ случаяхъ можетъ служить очень удобнымъ пріемомъ для констатированія фальсификаціи коровьяго масла.

Заканчивая свою работу, считаю долгомъ выразить искреннюю благодарность глубокоуважаемому профессору Алексѣю Петровичу Доброславину за совѣты и указанія, которыми я пользовался при производствѣ настоящей работы.

ПОЛОЖЕНІЯ.

1. Усвояемость глицеридовъ, входящихъ въ составъ жировъ, различна; отсюда питательное достоинство всякаго жира зависитъ прежде всего отъ химическаго его состава.

2. Положеніе А. Мейера, что животный жиръ есть тотъ же отложившійся безъ химическаго измѣненія растительный жиръ и что только масляный жиръ представляетъ новообразованный животный жиръ, не имѣетъ научнаго основанія и противорѣчитъ какъ даннымъ существующихъ анализовъ, такъ и результатамъ опытовъ (проф. В. А. Субботина) кормленія животныхъ жирами.

3. При опредѣленіи олеиновой кислоты въ животныхъ жирахъ способъ Hübl'я заслуживаетъ предпочтеніе передъ способомъ Kremel'я.

4. Съ гигіенической точки зрѣнія употребленіе искусственнаго масла не можетъ встрѣчать препятствій, если продукты для его фабрикаціи взяты отъ здоровыхъ животныхъ при соблюденіи надлежащей чистоты.

5. Всѣ заводы искусственнаго масла должны находиться подъ постояннымъ строгимъ надзоромъ санитарной власти, а открытіе новыхъ заводовъ слѣдуетъ допускать лишь подъ условіемъ выполненія всѣхъ правилъ, предписываемыхъ техникой этого производства.

6. Правильныя наблюденія надъ уровнемъ почвенной воды должны быть установлены во всѣхъ мѣстахъ казарменнаго и лагернаго расположенія войскъ.

7. Военно-санитарныя общества должны быть обязательны для всѣхъ пунктовъ, въ которыхъ расположено болѣе одной отдѣльной части войскъ.

CURRICULUM VITAE.

Дорофей Степановичъ Паліенко родился 23-го Апрѣля 1853 г. Первоначальное образованіе получилъ въ Кіевской 2-й классической гимназіи, по окончаніи которой поступилъ въ Университетъ Св. Владиміра. Въ 1878 году по окончаніи курса со степенью лекаря былъ зачисленъ во временный врачебный запасъ арміи съ прикомандированіемъ къ Кіевскому военному Госпиталю. Въ 1878 году назначенъ младшимъ врачемъ 15-го Туркестанскаго линейнаго баталіона. Въ 1880 году назначенъ старшимъ врачемъ 12-го Туркестанскаго линейнаго баталіона. Въ 1881 году переведенъ старшимъ врачемъ 2-го коннаго полка Оренбургскаго казачьяго войска. Въ 1883 году назначенъ старшимъ врачемъ 4-го Туркестанскаго стрѣлковаго баталіона. Съ 1886 года состоитъ въ прикомандированіи къ ИМПЕРАТОРСКОЙ Военно-Медицинской Академіи. Экзаменъ на степень доктора медицины окончилъ въ 1888 г.

ВАЖНѢЙШІЯ ОПЕЧАТКИ:

Страница.	Строка.	*Напечатано:*	*Должно быть:*
12	14 св.	будетъ, то	будетъ то,
14	10 сн.	лата	лата,
18	15 св.	13=	В=
23	16 сн.	жира	жира,
40	1 сн.	33,5	33,4